



**INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA**

**Escola Superior Agrária**

**Mestrado em Engenharia Alimentar**

**Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e  
chocolate branco**

**Margarida Gonçalves Martins Fialho de Almeida**

**Beja**

**2016**

Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

**INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA**

**Escola Superior Agrária**

**Mestrado de Engenharia Alimentar**

**Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e  
chocolate branco**

**Dissertação de Mestrado apresentada na Escola Superior Agrária do  
Instituto Politécnico de Beja**

**Elaborado por:**

**Margarida Gonçalves Martins Fialho de Almeida**

**Orientador:**

**Doutor João Jorge Mestre Dias, Professor Adjunto**

**Coorientador:**

**Doutor Nuno Bartolomeu Mendes Godinho de Alvarenga, Professor Adjunto**

**Beja**

**2016**

## **Agradecimentos**

A concretização da presente investigação só foi possível devido à congregação de múltiplas condições favoráveis a que tal acontecesse. Inicialmente, a pesquisa afigurava-se como de difícil exequibilidade, embora bastante motivadora. Contudo, a investigação teve o seu curso e o seu fim, o qual só foi possível com o contributo de todos que passarei a enunciar.

Gostaria portanto de expressar os meus sinceros e profundos agradecimentos a todas as pessoas que, de alguma forma, auxiliaram na concretização deste projeto.

Agradeço especialmente o apoio e dedicação do Professor Doutor João Jorge Mestre Dias pela sábia orientação científica ao longo de todo o trabalho laboratorial e escrito, pelo incentivo e pela constante disponibilidade em esclarecer dúvidas.

Ao Professor Doutor Nuno Bartolomeu de Alvarenga, pelo apoio científico na caracterização reológica das amostras.

À Professora Doutora Isabel Baer pelo esclarecimento de todas as dúvidas.

Às colegas Sara Santos e Sara Nunes pela disponibilidade e conhecimentos a nível das análises reológicas.

Aos técnicos por toda a ajuda fornecida e pela contagiante boa disposição: Dona Fernanda e Dona Maria.

Por último, mas não menos importante, quero agradecer aos meus pais, José Almeida e Maria Almeida, ao meu irmão José Miguel e à sua namorada Raquel por todo o carinho e incentivo durante todos estes anos; ao meu namorado, André Marques, por toda a paciência, carinho, apoio e motivação durante a elaboração deste projeto. Também quero expressar o meu agradecimento ao José Diogo, ao Sérgio, ao João, ao Pedro e à Marisa por toda a amizade e companheirismo.

E, por fim, gostaria de endereçar os meus agradecimentos a todos aqueles que, seja a nível das organizações em que trabalham, seja a nível individual, contribuíram para a produção deste trabalho.

Um profundo agradecimento a todos.

## Resumo

O presente trabalho integrou o desenvolvimento de emulsões para uso em chocolataria à base de azeite, natas e chocolate branco. A formulação das emulsões incluiu a utilização de três tipos de azeite (Moura, Salvada e Desodorizado), em diferentes concentrações (20%, 25%, 30% e 35% m/m). Foi ainda testada a utilização de mono e diglicéridos de ácidos gordos (MDG) na estabilidade das emulsões. As metodologias seguidas incluíram a avaliação dos parâmetros físico-químicos, reológicos e análise da imagem. Os resultados da humidade apresentaram valores ligeiramente superiores nas formulações com adição de azeite, comparativamente à formulação convencional. No entanto, não foram observadas diferenças significativas na atividade da água. O pH apresentou correlação positiva com a concentração de azeite, no entanto, as formulações com adição de MDG não são conclusivos. A análise da cor apresentou forte influência do azeite Moura na cor das emulsões, ao contrário do azeite Descorado, tendo as emulsões apresentado uma redução na luminosidade. A análise reológica permitiu concluir que o azeite torna a matriz mais fluída e com valores mais reduzidos na consistência e no módulo de armazenamento ( $G'$ ). Por outro lado, verificou-se que a utilização de MDG permitiu a obtenção de emulsões com maior teor de azeite (35%).

*Palavras-chave:* azeite virgem, chocolate, recheios, mono e diglicéridos, reologia



## **Abstract**

This study integrated the development of emulsions to be used in chocolate industry and based on olive oil, cream and white chocolate. The formulation of emulsions included three different kinds of olive oil (Moura, Salvada and Descorado), in different concentrations (20%, 25%, 30% and 35% w/w). Additionally, the use of mono- and diglycerides (MDG) in the stability of emulsions was also tested. The methodologies included the evaluation of physical-chemical parameters, rheological parameters and image analysis. The results of moisture presented slightly higher values in the formulations using olive oil, compared with conventional formulation. Nevertheless, no significant differences were observed in water activity. The results of pH presented positive correlation with the concentration of olive oil, nevertheless the formulations with MDG were not conclusive. The analysis of colour presented a strong influence of Moura olive oil in the colour of emulsions, contrary to Descorado olive oil, where all formulations presented a reduction in luminosity. The rheological analysis concluded that the use of olive oil makes the matrix more fluid, with lower values on consistency and storage modulus ( $G'$ ). By the other hand, the use of MDG made possible emulsions with higher olive oil content (35%).

**Keywords:** virgin olive oil, chocolate, fillings, mono- and diglycerides, rheology

## Índice

Agradecimentos .....	III
Resumo .....	IV
Abstract.....	V
Índice .....	VI
Índice de figuras .....	VIII
Índice de tabelas .....	X
Capítulo 1 – Enquadramento do trabalho e objetivos.....	11
Capítulo 2 – Revisão bibliográfica .....	13
2.1 - Ingredientes do chocolate branco .....	13
2.1.1- Manteiga de cacau.....	14
2.1.2 – Açúcar .....	17
2.1.3 – Componentes do leite .....	18
2.1.4 – Lecitina de soja.....	20
2.2. - Alimentação e saúde.....	21
2.2.1 - Azeite virgem.....	22
2.3 - Emulsões.....	24
2.3.1 - Estabilidade de emulsões .....	27
Capítulo 3 – Metodologias .....	34
3.1 – Produção das amostras .....	34
3.2 – Metodologias usadas na caracterização das amostras.....	36
3.2.1 pH.....	36
3.2.2 Humidade .....	37
3.2.3 Atividade da água (Aw) .....	37
3.2.4 Análise digital da imagem.....	38
3.2.5 Colorímetro Minolta.....	39
3.2.6 Medição da cor do azeite.....	39
3.3 Análise reológica .....	42
3.4 – Estatística descritiva e análise de variância .....	43
Capítulo 4 – Resultados.....	44
4.1 – Caracterização do azeite virgem .....	44
4.2 – Caracterização dos recheios de chocolate branco com azeite virgem .....	47

## Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

4.2.1 Humidade .....	48
4.2.2 Atividade da água (Aw) .....	48
4.2.3 pH.....	49
4.2.4 Parâmetro da cor L .....	50
4.2.5 Parâmetro da cor a .....	51
4.2.6 Parâmetro b* da cor.....	52
4.2.7 Whiteness index (WI).....	53
4.2.8 Parâmetro R da análise digital da imagem .....	54
4.2.9 Parâmetro G da análise digital da imagem .....	55
4.2.10 Parâmetro B da análise digital da imagem .....	55
4.2.11 Luminância (Y) .....	56
4.2.12 Curvas de escoamento .....	56
4.2.13 Índice de escoamento (n).....	57
4.2.14 Consistência (K).....	58
4.2.15 Propriedades viscoelásticas .....	59
Capítulo 5 – Conclusão .....	65
Capítulo 6 - Bibliografia.....	67

## Índice de figuras

Figura 1 - Exemplo de triglicérido. Fonte: Wybaw (2010) .....	15
Figura 2 - Arranjo dos triglicéridos em cadeia dupla e em cadeia tripla. Fonte: Beckett, 2008 .....	15
Figura 3 - Projeção dos triglicéridos. Fonte: Beckett, 2008 .....	17
Figura 4 - Composição do leite. Fonte: Afoakwa (2010) .....	18
Figura 5 - Representação esquemática da ligação das moléculas de lecitina ao açúcar. Fonte: Beckett (2008) .....	20
Figura 6 - Representação esquemática de uma micela esférica e da formação da camada dupla de lecitina em redor da partícula de açúcar. Fonte: Beckett (2008) .....	20
Figura 7 - Representação esquemática das estruturas das emulsões simples e múltiplas mais comuns. 1: emulsão simples O/A; 2: emulsão simples A/O; 3: emulsão múltipla A/O/A; 4: emulsão múltipla O/A/O. A: fase aquosa; O: fase óleo; A1: fase aquosa interna; A2: fase aquosa externa. Fonte: Pereira e Garcia-Rojas (2015).....	24
Figura 8 - Estabilidade de emulsões. Fonte: Wybauw (2010, adaptado) .....	25
Figura 9 - Interesterificação entre triglicéridos e glicerol. Fonte: Moonen e Bas, 2015)...	32
Figura 10 - Esterificação do glicerol com ácido gordo. Fonte: Moonen e Bas, 2015 ....	32
Figura 11 - Potenciômetro 713 pH Meter Metrohm .....	36
Figura 12 - Estufa para determinação da humidade .....	37
Figura 13 - Medidor Rotronic HP 23 .....	37
Figura 14 - Representação esquemática da aquisição de imagem digital.....	38
Figura 15 - Colorímetro Minolta CR - 300.....	39
Figura 16 - Princípio de medição do Lico 620 .....	40
Figura 17 - Distribuição espectral do iluminante standard tipo C. Fonte: Hunt e Pointer (2011) .....	40
Figura 18 - Diagrama da cromaticidade do sistema tristimulus .....	41
Figura 19 - Distribuição espectral do azeite Moura (azul), Salvada (vermelho) e Desodorizado (verde) .....	44
Figura 20 - Humidade no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e Desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1 % m/m MDG .....	48
Figura 21 - Aw no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e Desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG .....	49
Figura 22 - pH no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG .....	50
Figura 23 - Parâmetro L da cor no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG .....	50

Figura 24 - Parâmetro a da cor no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG .....	51
Figura 25 - Parâmetro b* da cor no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e Desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG .....	52
Figura 26 - Componentes a* e b* do sistema de cor CIE L*a*b* .....	53
Figura 27 - Componentes R e G da análise digital da imagem .....	53
Figura 28 - Parâmetro WI no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e Desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG .....	54
Figura 29 - Parâmetro R no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG .....	54
Figura 30 - Parâmetro G no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG .....	55
Figura 31 - Parâmetro B no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG .....	55
Figura 32 - Parâmetro Y no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG .....	56
Figura 33 - Curvas de escoamento no testemunho (○) e nas formulações com adição de 20% de azeite Moura (■), 25% de azeite Moura (◇) e 30% de azeite Moura (▲).....	57
Figura 34 - Parâmetro n no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG .....	58
Figura 35 - Parâmetro K no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG .....	58
Figura 36 - Varrimento de deformação (exemplo).....	60
Figura 37 - Espetros mecânicos médios relativos às amostras sem adição de MDG. Amostra testemunho (◆G'; ◇G''); amostras com adição de 20% (▲G'; ΔG'') e de 30% (●G'; ○G'') de azeite. Tipos de azeite: a) Salvada; b) Moura; c) desodorizado.....	62
Figura 38 - Espetros mecânicos médios relativos às amostras com adição de MDG. Amostra testemunho (◆G'; ◇G''); amostras com adição de 20% (▲G'; ΔG'') e de 30% (●G'; ○G'') de azeite. Tipos de azeite: a) Salvada; b) Moura; c) Desodorizado. ....	64

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Composição média por 100g de chocolate. Fonte: Chocosuisse (2008).....	13
Tabela 2 - Polimorfismo cristalino da manteiga de cacau .....	16
Tabela 3 - Alguns benefícios do consumo de azeite. Fonte: Perona e Botham (2013)24	
Tabela 4 - Codificação das amostras sem adição de MDG .....	35
Tabela 5 - Codificação das amostras com adição de MDG.....	35
Tabela 6 - Valores de X,Y,Z.....	42
Tabela 7 - Caracterização da cor e viscosidade dos azeites .....	46

## **Capítulo 1 – Enquadramento do trabalho e objetivos**

Nos dias de hoje, assistimos a um novo conjunto de doenças resultantes de maus hábitos alimentares, especialmente devido a um excessivo consumo de hidratos de carbono e gorduras saturadas, agravado pela falta de exercício físico. Esta situação tem levado a uma mudança de mentalidades, acompanhada de campanhas de sensibilização e legislação mais restritiva. Por outro lado, esta mudança de paradigma tem sido encarada como uma janela de oportunidades pela indústria alimentar e recentemente assistimos ao lançamento de alimentos funcionais, como por exemplo, novos produtos enriquecidos em ómega-3, produtos de panificação com amido resistente ou refrigerantes com substituição do açúcar por edulcorantes (Dias, 2009; Manisha, et al., 2012).

A justificação da presente tese surge da necessidade de criar produtos mais equilibrados do ponto de vista nutricional, com substituição parcial do tipo de gorduras, mas mantendo as mesmas características do produto em termos de estabilidade. Para tal, o estudo efetuado teve dois objetivos principais: i) aumentar o conhecimento científico no efeito da adição de azeite virgem e de ésteres de mono e diglicéridos na estabilidade de emulsões, com especial impacto sobre o espectro mecânico, e ii) estudar o efeito do tipo e concentração de azeite virgem sobre as propriedades físicas, químicas e mecânicas na estabilidade da emulsão.

Numa fase inicial, foram definidas as formulações a utilizar nas emulsões, nomeadamente a definição da concentração de natas, de azeite virgem e de ésteres de mono e diglicéridos. Seguidamente, procedeu-se à escolha de azeites com diferentes perfis sensoriais, tendo sido estudada a sua influência nas características do produto final. O trabalho prático foi organizado em três ensaios distribuídos ao longo de 6 meses, realizados no Laboratório de Reologia Alimentar da Escola Superior Agrária de Beja, com o apoio da empresa Sugar Bloom / Mestre Cacau.

Esta dissertação compreende um capítulo inicial com considerações teóricas, onde se abordam aspetos relacionados com a importância dos constituintes do chocolate branco, o papel do azeite virgem numa alimentação saudável e a estabilidade de emulsões.

## Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

Segue-se um capítulo com a descrição das técnicas laboratoriais usadas para a caracterização das amostras em todos os ensaios. A parte central da dissertação consiste no capítulo 4, onde se procede à apresentação e discussão dos resultados obtidos nos ensaios práticos. Por fim, existe um capítulo de conclusões gerais, no qual se enunciam as possíveis contribuições da tese para o desenvolvimento tecnológico nesta área, apresentando-se potenciais caminhos para trabalhos futuros.



## Capítulo 2 – Revisão bibliográfica

### 2.1 - Ingredientes do chocolate branco

O chocolate é um produto obtido a partir de um processo tecnológico próprio, usando no seu fabrico licor ou massa de cacau, manteiga de cacau e açúcar (sacarose). O leite e os seus derivados são incluídos na produção de chocolate de leite e chocolate branco. O chocolate branco não contém licor de cacau, sendo produzido apenas com açúcar, manteiga de cacau e leite. Para além desses ingredientes base, também são utilizados, na produção, emulsionantes e aromatizantes (Cohen et al., 2004). A produção do chocolate inicia com as sementes de cacau, retiradas da parte central do fruto do cacaueiro *Theobroma cacao* (em latim, significa “alimento dos deuses”) indígena da América do Sul, nomeadamente Amazónia e vale de Orinoco. Atualmente, as principais áreas de produção de cacau incluem a África Ocidental, Sudoeste Asiático e América do Sul (Beckett, 2008), em que a África Ocidental produz mais de 70% do cacau mundial (Amoye, 2006). No entanto, verifica-se que a origem do cacau apresenta claras diferenças no produto final. Estas diferenças podem ser devidas ao uso de diferentes tipos de cacau, variações na proporção dos ingredientes, técnicas de mistura e aos métodos de processamento (Afoakwa et al., 2007).

Tabela 1 - Composição média por 100g de chocolate. Fonte: Chocosuisse (2008)

	<b>Negro</b>	<b>Leite</b>	<b>Branco</b>
<b>Valor calórico (kcal)</b>	555	550	570
<b>Proteínas (g)</b>	3.2	7.6	7.5
<b>Hidratos de carbono (g)</b>	60.3	57.0	52.0
<b>Gordura (g)</b>	33.5	32.3	37.0
<b>Cálcio (mg)</b>	20	220	250
<b>Magnésio (mg)</b>	80	50	30
<b>Fósforo (mg)</b>	130	210	200
<b>Ferro (mg)</b>	2.0	0.8	Vestígios
<b>Cobre (mg)</b>	0.7	0.4	Vestígios
<b>Vitamina A (µg)</b>	12	90	66
<b>Vitamina B1 (mg)</b>	0.06	0.1	0.1
<b>Vitamina B2 (mg)</b>	0.06	0.3	0.4
<b>Vitamina C (mg)</b>	1.14	3.0	3.0
<b>Vitamina D (µg)</b>	1.3	1.8	0.4
<b>Vitamina E (mg)</b>	2.4	1.2	Vestígios

Existem três tipos principais de chocolate, nomeadamente chocolate negro, chocolate de leite e chocolate branco, os quais apresentam diferenças na percentagem de sólidos de

cacau e de manteiga de cacau. Estas diferenças são responsáveis pelas diferenças observadas no teor de hidratos de carbono, gordura, proteína (Faísca, 2014), mas também mineral, tal como se pode observar na Tabela 1. Apesar dos valores médios apresentados na Tabela 1, a composição do chocolate varia em todo o mundo, devido às diferenças na preferência dos consumidores e à legislação, fatores decisivos na definição das percentagens de cacau e sólidos do leite adicionados, mas também na definição da quantidade e tipos de gorduras vegetais permitidas (Caixinha, 2010). Com a publicação da Diretiva 2000/36/CE de 23 de junho passou a ser autorizada a adição de outras gorduras ao chocolate, além da manteiga de cacau, até um máximo de 5%, especificamente gorduras vegetais não-lauricas, ricas em triglicéridos monoinsaturados simétricos do tipo POP, POSt e StOSt, denominadas CBE (do inglês, *Cocoa Butter Equivalents*).

Apesar do chocolate negro ser processado desde o século XVIII, o primeiro chocolate branco foi lançado no mercado apenas em 1930, produzido a partir de açúcar, leite em pó e manteiga de cacau (Beckett, 2008). O chocolate branco, devido à ausência de antioxidantes, não tem a durabilidade do chocolate negro ou de leite e deve ser mantido em embalagem resistente à luz, uma vez que esta acelera a decomposição da gordura do leite, reduzindo assim o tempo de prateleira do produto (Afoakwa, 2010).

#### 2.1.1- Manteiga de cacau

A manteiga de cacau é um dos ingredientes mais importantes no chocolate e atualmente a sua produção mundial atinge as 1,7 milhões de toneladas. É uma gordura vegetal, de cor amarelada, extraída das favas de cacau (Pereira, 2004), insípida e com ponto de fusão perto da temperatura corporal (Rousseau, 2007). As propriedades da manteiga de cacau, bem como a sua composição química, variam de acordo com a localização geográfica, as condições climáticas, a variedade e idade do cacauzeiro, país de origem, época da colheita, mas também com o processamento do cacau (Caixinha, 2010; Dias, 2014).

É constituída predominantemente pela fração saponificável, que corresponde aos glicéridos (mono-, di- e tri) e pela fração insaponificável que raramente corresponde a mais de 1%, onde podemos encontrar os ácidos gordos livres, os álcoois de elevado peso molecular, os hidrocarbonetos, as vitaminas lipossolúveis,  $\beta$ -caroteno, etc. (Rebelo

et al., 2003). Quimicamente, os triglicéridos são formados por esterificação de três ácidos gordos com uma molécula de glicerol (Figura 1), e no caso da manteiga de cacau os principais ácidos gordos são o ácido palmítico (saturado), ácido oleico (monoinsaturado) e ácido esteárico (saturado) (Rousseau, 2007); no entanto, a sua composição pode variar de acordo com a proveniência das favas de cacau (Slettengren, 2010).

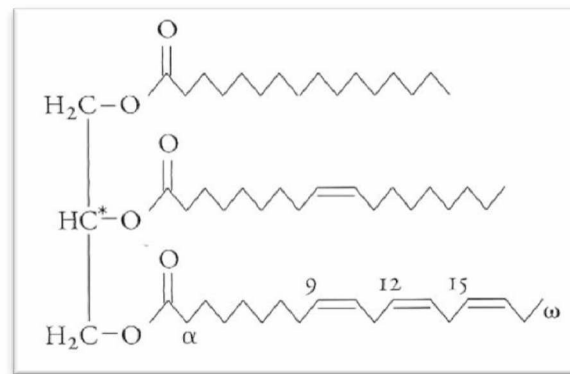


Figura 1 - Exemplo de triglicérido. Fonte: Wybaw (2010)

Segundo Rebelo et al. (2003), os triglicéridos correspondem a cerca de 96,6% da manteiga de cacau e neste grupo verifica-se uma predominância dos monoinsaturados (StOSt, POSt, POP), seguido dos diinsaturados (StOO, POO), trisaturados e, por fim, poliinsaturados (OOO). A presença de ácidos gordos saturados de cadeia longa (ex. esteárico) é responsável pela formação de triglicéridos com ponto de fusão elevado e, por outro lado, a presença de ácidos gordos insaturados (oleico e linoleico) é responsável pela tendência que a manteiga de cacau tem em sobrefusão, ou seja, a capacidade de permanecer no estado líquido mesmo abaixo do ponto de fusão.

A manteiga de cacau é polimórfica e pode existir em diferentes formas cristalinas, dependendo do arranjo de triglicéridos dentro da matriz sólida (Figura 2).

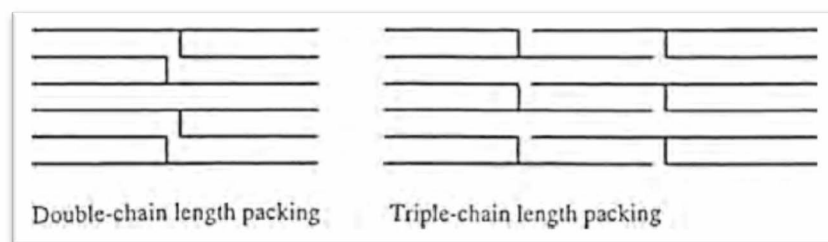


Figura 2 - Arranjo dos triglicéridos em cadeia dupla e em cadeia tripla. Fonte: Beckett, 2008

Cada forma cristalina tem uma diferente estabilidade termodinâmica, apresentando pontos de fusão diferentes (Slettengren, 2010). Certos defeitos em produtos alimentares, tais como a granulação na margarina e o “fatbloom” no chocolate devem-se a mudanças polimórficas. No estado sólido, os compostos podem existir em mais do que uma forma cristalina, e consequentemente ter mais do que um ponto de fusão. Esta propriedade do polimorfismo tem um interesse científico e técnico. A compreensão deste fenómeno é essencial para realizar a mistura e a temperagem da gordura, neste caso, da manteiga de cacau. Assim, para o chocolate possuir uma forma polimórfica adequada, a temperagem é um processo fundamental, influenciando as características da qualidade final tais como cor, dureza, manipulação, acabamento e características do tempo de prateleira (Afoakwa, 2010; Caixinha, 2010).

Tabela 2 - Polimorfismo cristalino da manteiga de cacau

Designação			Temperatura de fusão (°C)		
Wille e Luton (1966)	Larsson (1966)	VanMalsenet al. (1999)	Wille e Luton (1966)	VanMalsenet al. (1999)	Tipo de ligação
Forma I	$\beta'_2$	$\gamma$ ousub- $\alpha$	17,3	-5 a +5	Dupla
Forma II	$\alpha$	$\alpha$	23,3	17 – 22	Dupla
Forma III	Mistura	Tipo $\beta'$	25,5	20 – 27	Dupla
Forma IV	$\beta'_1$		27,5		Dupla
Forma V	$\beta'_2$	$\beta_V$	33,8	29 - 34	Tripla
Forma VI	$\beta'_1$	$\beta_{VI}$	36,3		Tripla

Fonte: Dias (2014)

Na Tabela 2 estão identificadas as principais formas de cristalização da manteiga de cacau, as quais apresentam diferentes mecanismos de formação, temperaturas de fusão e estabilidade (Rebelo et al., 2003). A temperagem consiste na pré-cristalização da manteiga de cacau através da aplicação de uma deformação tangencial à massa do chocolate, sob temperatura controlada por forma a promover a cristalização da manteiga de cacau numa forma polimórfica estável do ponto de vista termodinâmico, nomeadamente a Forma V (ou  $\beta'_2$  ou  $\beta_V$ ), responsável pelo aspeto brilhante, crocante e com contração adequada, permitindo manter as boas características durante o tempo de prateleira do produto (Dias, 2014).

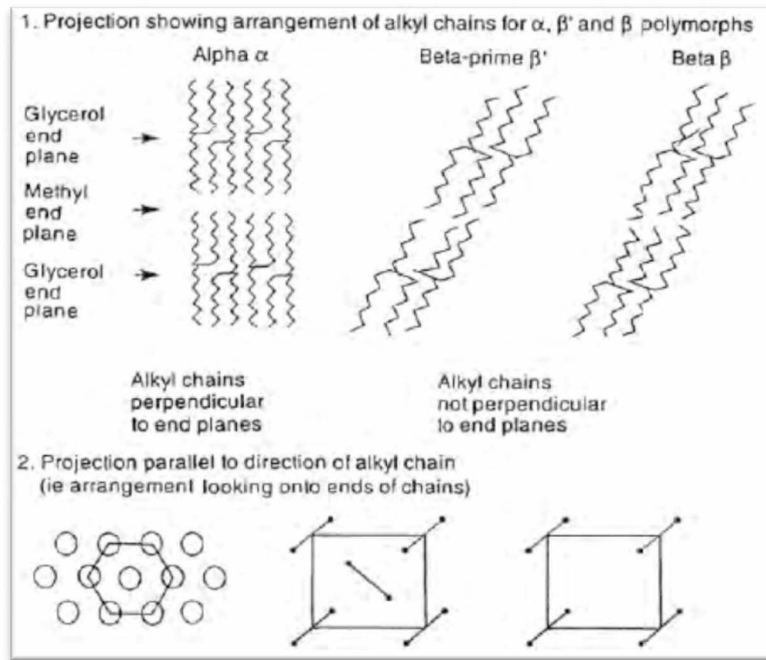
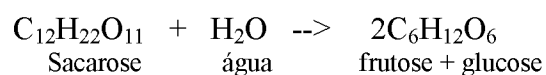


Figura 3 - Projeção dos triglicéridos. Fonte: Beckett, 2008

Com o tempo, é possível a transformação da forma  $\beta'_2$  para a forma  $\beta'_1$ , a qual origina o fenómeno de “envelhecimento” no chocolate, quando está armazenado durante alguns meses (Pereira, 2004). Na temperagem, o chocolate é aquecido até a manteiga de cacau sofrer fusão completa, cerca de 48-49°C, seguida de arrefecimento até 28-29°C, cristalizando a forma estável  $\beta'_2$  e as formas instáveis da manteiga de cacau (figura 3). Seguidamente, a temperatura é aumentada até aos 31-32°C, resultando na fusão das formas instáveis dos cristais da manteiga de cacau e de onde resultam as propriedades reológicas adequadas à moldagem e cobertura (Marmelo, 2008).

### 2.1.2 – Açúcar

Tradicionalmente, o chocolate tem sido produzido com um teor de açúcar próximo de 50%, essencialmente na forma de sacarose, mas também na forma de lactose (no caso de chocolate de leite e chocolate branco). A sacarose é produzida essencialmente a partir da cana-de-açúcar ou beterraba e apresenta-se como um dissacárido, formado por uma molécula de glucose e outra de frutose. Estas duas moléculas podem ser separadas por tratamento ácido ou por ação da enzima invertase e a mistura resultante é chamada açúcar invertido (Beckett, 2008):



Os monossacáridos, tais como glucose e frutose, raramente são usados, uma vez que é difícil a sua secagem e um aumento no teor de água no chocolate iria aumentar a viscosidade, especialmente no chocolate negro. No entanto, a dextrose e lactose podem facilmente substituir a sacarose no chocolate de leite (Afoakwa, 2010).

### 2.1.3 – Componentes do leite

Em alguns países, o consumo de chocolate de leite é superior à soma do chocolate negro com o chocolate branco. A presença de sólidos de leite tende a tornar o chocolate mais macio que o negro e com textura mais cremosa. O maior constituinte do leite é água, pelo que apenas podem ser usados os componentes anidros, geralmente 13,5% da massa total, tal como se pode observar na Figura 4 (Beckett, 2008).

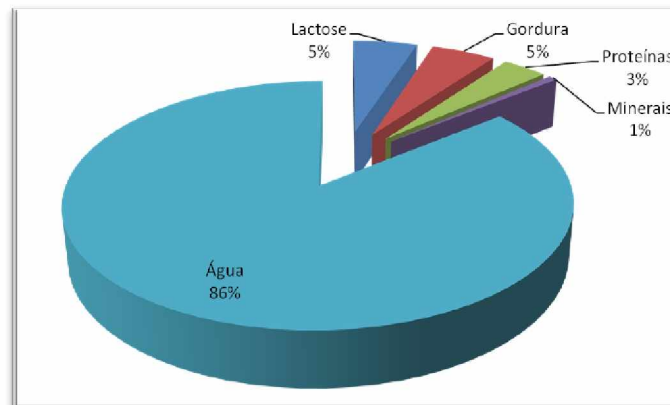


Figura 4 - Composição do leite. Fonte: Afoakwa (2010)

A lactose é igualmente um dissacárido, formado por um monómero de glucose e outro de galactose. É elemento constituinte do leite de vaca e, como tal, presente em todos os chocolates de leite e branco. No fabrico de chocolate é usado por vezes na forma cristalina, em substituição da sacarose, uma vez que possui menor poder adoçante e pode reduzir a sensação de doce do chocolate. Na forma cristalina é monohidratada, i.e., contém apenas uma molécula de água que não liberta nem mesmo a temperaturas de 100°C. As elevadas temperaturas, a lactose intervém nas reações de Maillard, responsável pelo acastanhamento (Beckett, 2008).

A gordura do leite é o segundo maior constituinte, num teor semelhante ao da lactose, e tem uma importância fundamental para a formação da textura e libertação dos sabores. A constituição da gordura inclui 98% de triglicéridos, dentro dos restantes componentes

podemos encontrar fosfolípidos e diglicéridos (Beckett 2008). Os triglicéridos da gordura do leite são dominados pelos ácidos gordos saturados e com predominância dos ácidos palmítico, esteárico e oleico (Afoakwa 2010), à semelhança da manteiga de cacau. A presença de gordura de leite no chocolate pode retardar o aparecimento de *fatbloom*, com óbvios benefícios sobre o *shelf-life*. Em termos reológicos, quanto maior o teor de gordura no chocolate, maior a fluidez do chocolate, tanto na vertente de fabrico como na perceção sensorial na boca. No entanto, a gordura presente na manteiga é completamente líquida à temperatura ambiente, pelo que existe um teor máximo que pode ser adicionado de modo a que o chocolate se mantenha duro. É também importante considerar um fenómeno denominado “ponto eutético” da gordura, o qual significa que quando duas gorduras de natureza diferentes são misturadas, o ponto de fusão da mistura final é mais baixo do que o ponto de fusão das gorduras isoladas, o que irá potenciar uma maior facilidade no aparecimento de *fatbloom*. No entanto, por forma a minimizar este fenómeno, é possível fracionar as diferentes gorduras presentes no leite (Beckett, 2008).

Por outro lado, a gordura do leite tem um tempo de prateleira reduzido, uma vez que pode ser oxidado ou atacado por enzimas (lipólise), onde ocorre uma quebra acelerada dos ácidos gordos em cadeias mais curtas, desenvolvendo posteriormente sabor a ranço. Quando esta reação ocorre na manteiga de cacau, os ácidos formados são mais insípidos, mantendo o chocolate mais aceitável. O resultado inicial da oxidação é a formação de peróxidos, insípidos mas são suscetíveis de formar sabores estranhos desagradáveis. Uma medida para evitar este tipo de defeito inclui a minimização do contacto com o ar, substituindo o ar por azoto e utilizar uma embalagem resistente ao oxigénio. É preferível o armazenamento a baixa temperatura e deverá ser evitada a presença de cobre ou ferro, uma vez que atuam como catalisadores ao processo de oxidação (Beckett, 2008).

A importância da adição de componentes de leite em produtos de chocolate não se resume a um maior valor nutricional dos produtos resultantes, mas vai também influenciar o sabor final, textura e propriedades reológicas. Por exemplo, um chocolate de leite apresenta uma cremosidade que depende do equilíbrio das proteínas presentes, mas também das propriedades acídicas das favas de cacau. Caso a proporção das proteínas seja reduzida, o produto torna-se menos cremoso. Por outro lado, tal como a

lactose, as proteínas podem ser sujeitas ao aquecimento e ao contacto com a água, podendo intervir nas reações de Maillard, introduzindo novos sabores no chocolate e provocando acastanhamento durante a conservação do chocolate branco. No leite, podemos encontrar dois tipos principais de proteínas: caseínas (80%) e proteínas do soro do leite (20%). As caseínas atuam como emulsionantes, como interface entre dois meios distintos, nomeadamente entre os componentes sólidos e a gordura. Por outro lado, as caseínas reduzem a viscosidade do chocolate. As proteínas do soro do leite, pelo contrário, aumentam a viscosidade (Afoakwa, 2010; Beckett, 2008; Rousseau, 2007).

#### 2.1.4 – Lecitina de soja

A lecitina de soja corresponde ao agente ativo mais utilizado e é utilizado desde 1930. Na sua constituição contém uma região hidrofílica, a qual se vai ligar ao açúcar, enquanto a cauda hidrofóbica se vai ligar à gordura (Figura 5).

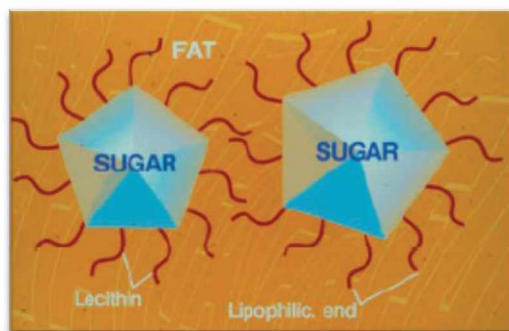


Figura 5 - Representação esquemática da ligação das moléculas de lecitina ao açúcar. Fonte: Beckett (2008)

A adição de lecitina de soja entre 0,1% e 0,3% consegue reduzir a viscosidade em cerca de 10 vezes, comparativamente ao mesmo peso em manteiga de cacau. No entanto, com a adição de uma quantidade de lecitina demasiadamente elevada (ex. > 0,5%) a tensão de cedência irá começar a aumentar.

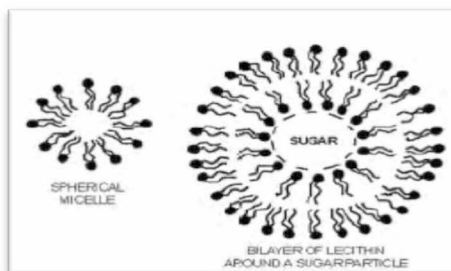


Figura 6 - Representação esquemática de uma micela esférica e da formação da camada dupla de lecitina em redor da partícula de açúcar. Fonte: Beckett (2008)



Certos autores referem que a adição de 0,5% de lecitina de soja é suficiente para revestir 85% de açúcar. Acima deste valor existe uma forte probabilidade da lecitina se ligar a si própria formando micelas ou formando camadas duplas em redor do açúcar, tal como representado na Figura 6 (Beckett 2008).

## **2.2. - Alimentação e saúde**

A preocupação com a saúde e a nutrição representam critérios de escolha, por parte dos consumidores, cuja importância tem vindo a crescer ao longo dos anos. Este fenómeno pode dever-se a diversos fatores, tais como o envelhecimento da população, a ênfase dada pela comunicação social às questões nutricionais, ou ainda à melhoria na educação nutricional (Dias, 2009). As tendências alimentares evidenciadas nos últimos anos incluem o aumento da variedade de novos produtos, desenvolvimento de alimentos étnicos, aumento do consumo de *fast-food*, aumento do consumo de produtos tradicionais, maior oferta de produtos saudáveis, aumento da variedade de produtos hortícolas, maior variedade de novos produtos para crianças, aumento da oferta de produtos biológicos/vegetarianos e maior oferta de alimentos para micro-ondas (Dias, 2009). Estas tendências mostram que o consumidor atual privilegia produtos alimentares que ofereçam mais conveniência, maior variedade e uma qualidade nutricional superior, com benefícios para a saúde.

Os ácidos gordos saturados tendem a aumentar o teor das LDL (*Low Density Lipoproteins*), ou seja, o “mau colesterol” e a aumentar o colesterol total no sangue. Um aumento da ingestão destas gorduras vai levar a um aumento de doenças cardiovasculares, ao aumento da obesidade, cancro, entre outras doenças. Nas últimas décadas, as doenças cardiovasculares têm aumentado bastante, tornando-se um grave problema de saúde pública. Está demonstrada a associação positiva entre a ingestão de gordura saturada e a presença de doenças cardiovasculares; por outro lado, tem-se verificado uma associação negativa com a ingestão de gorduras insaturadas. Acredita-se que os ácidos gordos monoinsaturados, como o ácido oleico, não influenciam os níveis de colesterol. Ácidos gordos polinsaturados, como o ácido linoleico, reduzem os níveis de colesterol LDL (*Low Density Lipoproteins*).

A incidência do cancro está relacionada com diversos fatores, nos quais a alimentação ocupa um lugar de destaque. Desde há muito tempo que sabemos que a alimentação tem

um papel fundamental em certos tipos de cancro. Assim, um estilo de vida, com uma dieta rica em gorduras saturadas e sal, é propício a um conjunto de doenças, tais como doenças cardiovasculares, obesidade, cancro, entre outras (Albuquerque, 2009).

### 2.2.1 - Azeite virgem

Segundo o Conselho Oleícola Internacional (COI, 2011), o “azeite é o óleo obtido unicamente do fruto da oliveira (*Olea europaea* L.), com a exclusão dos azeites obtidos com solventes ou processos de re-esterificação e de qualquer mistura com óleos de outra natureza” (Carapinha, 2012). É um ingrediente essencial na dieta dos países que envolvem a bacia mediterrânica, representando a principal fonte de gordura na cozinha destes países, cerca de 85% da gordura total consumida (Dias, 2009).

De acordo com Vossen (2007), “a União Europeia reconhece várias categorias de azeite, cada uma com as suas características e valores de mercado próprios e segundo o Regulamento N° 2568/91 da Comissão Europeia, a classificação do azeite é feita, com base na percentagem de acidez, no índice de peróxidos, nas absorvâncias no ultravioleta e na análise sensorial”. O *azeite virgem* é obtido unicamente a partir de azeitonas que foram sujeitas a processos mecânicos ou físicos, sob condições térmicas que não alterem o azeite, podendo estas serem: moenda, decantação, centrifugação e filtração. Com estas características este azeite está destinado ao consumo humano e pode ser dividido em duas categorias (Regulamento N° 2568/91):

- *Azeite virgem extra*: azeite virgem com gosto perfeitamente irrepreensível, que reflecte o fruto do qual foi feito, com acidez livre, expressa em ácido oleico, não superior a 0,8 gramas por 100 gramas. Possui zero defeitos e atributos positivos. Este tipo de azeite é de máxima qualidade.
- *Azeite virgem*: azeite virgem com gosto perfeitamente irrepreensível, com acidez livre, expressa em ácido oleico, é inferior a 2 gramas por 100 gramas. Este azeite possui índices analíticos e sensoriais, ligeiramente abaixo do azeite virgem extra. No entanto, os defeitos devem passar praticamente imperceptíveis pelo consumidor.

Por outro lado, o *azeite refinado* é o azeite obtido a partir de azeites virgens através do uso de métodos de refinação. Tem uma acidez livre, expressa em ácido oleico, não superior a 0,3 gramas por 100 gramas (Regulamento N° 2568/91).

O azeite contém elementos nutricionais importantes, tais como vitaminas e antioxidantes, mas é composto sobretudo por triacilgliceróis (~99%), ácidos gordos livres, mono e diacilgliceróis, hidrocarbonetos, esteróis, álcoois alifáticos, tocoferóis, pigmentos, bem como outros compostos fenólicos e compostos orgânicos voláteis (Custódio, 2009). Do ponto de vista químico, os componentes do azeite podem dividir-se em duas frações:

- *Saponificável*: constitui cerca de 99% do peso total do azeite, constituída maioritariamente por triacilgliceróis, uma pequena fração de di- e mono gliceróis e de ácidos gordos livres (Cunha, 2007) (Luchetti, 2002). A composição dos ácidos gordos do azeite consiste em ácidos gordos saturados (14%), ácidos gordos monoinsaturados (72%) e ácidos gordos poliinsaturados (14%) (Santos, 2010). Mais propriamente, ácido oleico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido linoleico, ácido palmitoleico, ácido linoleico, entre outros (Madrid et. al, 2013). A composição em ácidos gordos do azeite pode variar de acordo com a variedade da azeitona, local de produção e condições climáticas (Luchetti, 2002).
- *Insaponificável*: constitui cerca de 1% do peso total do azeite, constituída maioritariamente por vitamina E e antioxidantes naturais (compostos fenólicos, polifenóis, fitosteróis, tocoferóis e pigmentos), aromas, entre outros. Apesar de constituírem a fração minoritária do azeite, a presença destas substâncias é de elevada importância, tanto a nível nutricional, bem como da estabilidade e da qualidade organolética do produto (Cunha, 2007; Madrid et al., 2013).

No entanto, uma vez que o azeite é um produto natural, a sua composição química é variável, dependendo da variedade, do grau de maturação das azeitonas, do ano de produção, da região de onde provém, do tipo de extração, das condições ambientais e das características tecnológicas de produção. Todos estes fatores têm influência na composição final do azeite e são responsáveis pelo nível de antioxidantes presentes (Gimeno et al., 2002). Apesar dos muitos benefícios para a saúde, não se pode esquecer que o azeite é uma gordura, pelo que apresenta um elevado valor energético (9kcal/g), devendo o seu consumo ser moderado e de acordo com as necessidades individuais de cada pessoa (Abrunhosa, A., 2009). Por outro lado, apesar das suas características sensoriais e dos seus benefícios na saúde, existe uma limitada utilização de azeites virgens como ingrediente em produtos alimentares complexos, em especial nos produtos industrializados, em parte devido às suas características sensoriais peculiares e, por

outro lado, devido ao elevado preço quando comparado com outras gorduras vegetais (Di Mattia et al., 2015).

Na Tabela 3 são apresentados alguns benefícios para a saúde, resultantes do consumo de azeite.

Tabela 3 - Alguns benefícios do consumo de azeite. Fonte: Perona e Botham (2013)

Benefício	Doença afectada	Compostos activos
Diminui a mortalidade cardiovascular	Aterosclerose, doenças cardiovasculares	MUFA, compostos fenólicos
Melhora o perfil lipídico do sangue	Aterosclerose	MUFA
Diminui a pressão sanguínea	Hipertensão, doenças cardiovasculares	MUFA, compostos fenólicos
Diminui as inflamações	Aterosclerose, artrite reumatóide, asma	MUFA, compostos fenólicos, oleuropeína, oleocantal, a-tocoferol, b-sitosterol, ácido oleanólico
Diminui os danos oxidativos	Aterosclerose, doenças cardiovasculares, cancro	MUFA, compostos fenólicos, a-tocoferol
Diminui o risco de doenças neurodegenerativas	Doença de Alzheimer, doença de Parkinson	MUFA, compostos fenólicos
Reduz o risco de cancro	Cancro da mama, ovários, coloretal, próstata	MUFA, esqualeno

### 2.3 - Emulsões

Segundo a definição do *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), uma emulsão é um sistema coloidal no qual gotas de um líquido estão dispersas noutro líquido com o qual é imiscível (Figura 7).

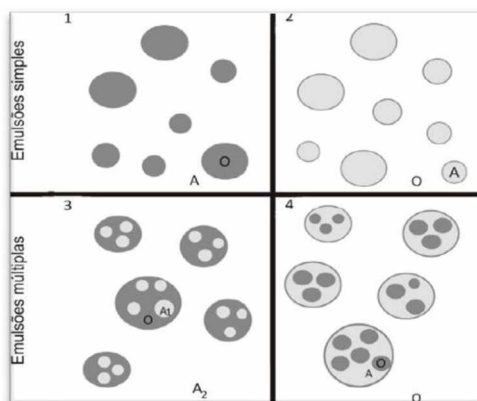


Figura 7 – Representação esquemática das estruturas das emulsões simples e múltiplas mais comuns.

1: emulsão simples O/A; 2: emulsão simples A/O; 3: emulsão múltipla A/O/A; 4: emulsão múltipla O/A/O. A: fase aquosa; O: fase óleo; A1: fase aquosa interna; A2: fase aquosa externa. Fonte: Pereira e Garcia-Rojas (2015)

Emulsões de gotas de um líquido orgânico (um óleo) numa solução aquosa são indicados pelo símbolo “o/a” (em inglês, “o/w”) e emulsões de gotas de soluções

## Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

aquosas num líquido orgânico como “a/o” (em inglês, “w/o”). Também são possíveis emulsões múltiplas do tipo “o/a/o” (em inglês, “o/w/o”), ou seja, gotas de óleo contidas em gotas de água dispersas numa fase contínua de óleo. Nas emulsões o/w temos por exemplo cremes, molhos, ou recheios de bombons de chocolate tipo “ganache” (Dias, 2014). As emulsões w/o são emulsões tipicamente sólidas à temperatura ambiente, como por exemplo, margarinas. Neste tipo de emulsões, a cristalização da fase lipídica é a técnica mais usada para aumentar a dureza das emulsões e produzir gorduras sólidas (Rousseau, 2000). A estabilidade das emulsões pode ser determinada pela viscosidade da fase contínua, pela presença e concentração do emulsionante, pela dimensão das gotículas e pela relação entre fase contínua e fase descontínua (Sahin e Sumnu, 2006).

No caso de recheios de chocolate, o mais usual em fabrico artesanal de bombons, é a preparação de emulsões, como é o caso da *ganache* (termo de origem francesa correspondente a uma emulsão de chocolate em natas) ao qual se adicionam outros ingredientes para desenvolvimento de sabor ou para aumento do tempo de prateleira. A *ganache* é um sistema multifásico complexo e consiste numa emulsão onde dois líquidos imiscíveis se juntam em equilíbrio (Figura 8); neste caso a água presente nas natas e a gordura presente nas natas e no chocolate. Dependendo da composição dos recheios, é possível obter uma fase contínua hidrofílica ou uma fase contínua hidrofóbica (Wybauw, 2010).

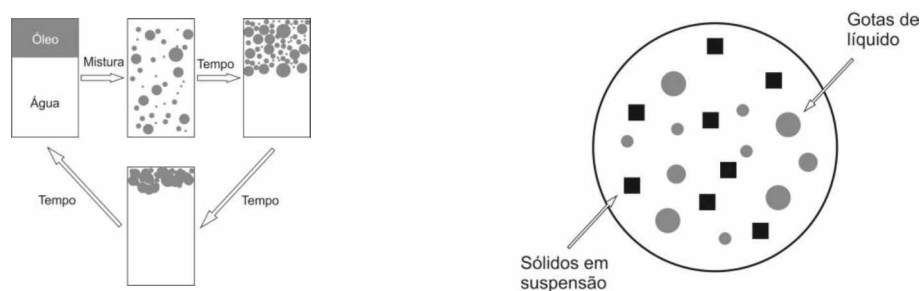


Figura 8 - Estabilidade de emulsões. Fonte: Wybauw (2010, adaptado)

Na preparação dos recheios, ao adicionar natas ao chocolate, o chocolate inicialmente aumenta a viscosidade até ocorrer a alteração do tipo de emulsão, i.e. inversão de fases, e neste caso o chocolate começa a ficar mais fluído à medida que se adicionam mais natas. Inicialmente, a emulsão é do tipo w/o (água em óleo) e progressivamente passa para o tipo o/w (óleo em água). A estabilidade desta emulsão depende de um conjunto de fatores, tais como:

- *Energia mecânica*: a utilização de energia mecânica está associada a velocidades de deformação elevadas para provocar a rutura da fase gorda em pequenas gotas, às quais o emulsionante se irá adsorver (Dalglish, 2004). Em sistemas domésticos pode ser fornecida por um agitador mecânico de baixa potência, tipo “varinha mágica”;
- *Temperatura*: a temperatura de preparação da *ganache* está relacionada com a fusão das diferentes formas dos cristais de manteiga de cacau e posterior solidificação, tal como descrito anteriormente;
- *Composição da mistura*: a estabilidade de uma emulsão o/w depende da fração volumica da *fase oleosa*, da *interface* e da *fase contínua aquosa*. A presença de sais ou iões  $H^+$  (Nieuwenhuyzen e Szuhaj, 1998) na fase aquosa pode interagir com as proteínas da interface e destabilizar as emulsões; por outro lado, a presença de macromoléculas como os polissacáridos pode resultar em efeitos estabilizantes. A estabilidade da interface deve-se em grande parte à presença de macromoléculas com características anfífilas como as proteínas (Darling e Birkett, 2008) e os fosfolípidos (Nieuwenhuyzen e Szuhaj, 1998) que atuam como emulsionantes. Finalmente, a parte lipídica pode ser parcialmente ou totalmente cristalina e pode ser alvo de alteração química como oxidação ou lipólise. De um modo geral, as emulsões são preparadas por homogeneização a uma temperatura na qual a totalidade da gordura se encontra no estado líquido e a cristalização da gordura ocorre, posteriormente, à temperatura de armazenamento (Dalglish, 2004).

Numa emulsão, os constituintes interagem entre si, física ou quimicamente, determinando as características globais físico-químicas e organoléticas do produto final. A produção de emulsões de elevada estabilidade depende do conhecimento que se obtém de cada constituinte individualmente e da forma como o seu contributo pode ser influenciado pelos restantes constituintes presentes na emulsão (Batista *et al.*, 2006).

Para ser estável, uma emulsão o/w deve apresentar tensão de cedência e as forças aplicadas sobre a fase contínua pela fase dispersa (e.g. gravidade e impulsão) devem ser inferiores à tensão de cedência (Rao, 2007). No recheio de bombons, a presença de manteiga de cacau e de outras gorduras na *ganache* é essencial para atingir uma textura suave e agradável ao consumidor, assim como a garantia da sua estabilidade ao longo do tempo de prateleira. Estudos realizados em recheios para bombons demonstraram

que também o tipo de gordura influencia o comportamento reológico, a percepção sensorial e a cinética de cristalização de recheios (Pajin *et al.*, 2007).

As interações dos cristais de gordura na interface são afetadas pelo comportamento das proteínas na interface e por moléculas emulsionantes de pequenas dimensões, uma vez que ambas têm afinidade para a fase polar e para a fase apolar, isto é, tanto para a parte hidrófila, como para a parte hidrofóbica. Alguns emulsionantes conseguem exibir afinidade para as proteínas e conseguem então ligar-se às mesmas, através de ligações de hidrogénio ou forças dipolares – uma associação que irá provocar mudanças nas proteínas e nas propriedades das proteínas na interface. Isto significa que a interface é formada por proteínas que são separadas por pequenas moléculas de emulsionantes.

Este fenómeno tem sido descrito como o mecanismo orogénico, onde um filme de proteínas é inicialmente formado na interface e sucessivamente pequenas moléculas de emulsionantes penetram dentro da rede proteica em certos pontos. Devido aos emulsionantes serem de tamanho menor, eles têm tendência para deslocarem as proteínas da interface. Tal como acontece com as propriedades emulsionantes, a interface pode exibir propriedades viscosas, elásticas e viscoelásticas. As propriedades da interface são fundamentais porque é delas que depende a resistência da emulsão à coalescência. Um filme interfacial rígido e altamente viscoso resiste à rutura assim como promove a estabilidade. As propriedades reológicas das emulsões são importantes porque os atributos sensoriais e o tempo de prateleira dos produtos estão relacionados com o seu comportamento reológico (Bastos, 2013; Norn, 2015; Ghosh e Rousseau, 2011).

### 2.3.1 - Estabilidade de emulsões

A estabilidade das emulsões constitui o seu ponto mais crítico. Do ponto de vista termodinâmico, a estabilidade de uma emulsão representa a capacidade desta resistir às alterações das suas propriedades ao longo de um determinado tempo. Uma emulsão é estável se o número e a distribuição espacial das gotas da fase dispersa, não sofrer modificações ao longo do tempo de armazenamento (Bastos, 2013). No entanto, as emulsões alimentares podem tornar-se instáveis devido a diferentes mecanismos físico-químicos (Lima, 2014):

- *Separação gravitacional* (ou cremação): ocorre quando a fase lipídica segue para o topo da emulsão e consegue ser controlada pela redução do tamanho das gotículas e pela diferença de densidades. A cremação, também chamada separação gravitacional, trata-se de um processo de sedimentação ou “creaming” que ocorre devido a diferenças de densidade entre as duas fases que constituem a emulsão (Rousseau, 2000). Se a densidade das gotículas é superior à da fase externa estas terão a tendência de sedimentar na emulsão. Assim, a sedimentação ocorre quando as gotas da fase dispersa se deslocam para a base da emulsão. Se a densidade das gotículas é inferior à da fase externa, as gotículas irão agrupar-se no topo da emulsão ocorrendo, por este motivo, um movimento ascendente das gotas denominado formação de natas ou “creaming” devido à densidade das gotículas ser inferior à da fase externa, e por sua vez, estas irão agrupar-se no topo da emulsão (Lima, 2014).
- *Floculação*: é o processo pelo qual duas ou mais gotículas se juntam e formam agregados em que as partículas não perdem a sua identidade individual. A floculação ocorre na presença de agentes emulsionantes (por exemplo proteínas). Este fenómeno é reversível (Moorhouse, 2005). A floculação é um processo relacionado com a agregação das gotículas da fase dispersa integridade individual formando flocos. As gotas estão em movimento contínuo e entram em colisão umas com as outras. Não há sedimentação, pois todos os flocos estão em suspensão. Este reagrupamento das gotas provoca um aumento da viscosidade da emulsão. Assim, a floculação permite obter a textura desejada. Mas, por outro lado, se a emulsão tem uma viscosidade pequena, a floculação não atingiu o seu objetivo e deve ser eliminada. A floculação ocorre devido às forças atrativas fracas entre colóides e é influenciada pelas alterações da superfície dos glóbulos emulsionados. Nas emulsões, as forças atrativas dependem das forças de van der Waals enquanto as forças repulsivas são devidas à presença de emulsionantes na interface. Durante a floculação, as partículas mantêm a sua integridade estrutural. A floculação é um processo teoricamente reversível por agitação (Monteiro, 2014; Rousseau, 2000; Lima, 2014).
- *Coalescência*: Ocorre quando duas ou mais gotículas de emulsão estão juntas e formam uma grande gotícula – isto é um processo não reversível que parte o filme interfacial. Os fatores que afetam a estabilidade da coalescência incluem a solubilidade e a concentração do emulsionante, pH, sal, temperatura e propriedades



do filme interfacial entre as gotículas e a fase contínua (Moorhouse, 2005). Durante a coalescência, as gotas de um líquido fundem-se, formando uma única e grande gota. Para a coalescência ocorrer, o filme interfacial deve romper. Depois disso, a coalescência ocorre rapidamente. A coalescência será completa em emulsões o/a quando se observar a formação de uma camada de óleo em cima do material. Em emulsões a/o a coalescência será completa quando se verificar a acumulação de água no fundo do material. O ritmo de coalescência depende principalmente das características físicas da película formada pelo emulgente. Para evitar este processo, é necessário elaborar uma capa interfacial mais rígida, através da utilização de tensioactivos (Rousseau, 2000; Monteiro, 2014; Lima, 2014). A coalescência começa com a floculação, pois as gotas juntam-se, o que acelera a sedimentação e conduz à estabilização do sistema. A coalescência é um fenómeno com efeitos negativos para a qualidade da emulsão (Fredrick et al., 2010).

- *Inversão de fase*: na inversão de fase ocorre a inversão de emulsões o/a para a/o e vice-versa. A fase dispersa passa a fase contínua e vice-versa. A inversão de fases é um fenómeno que acontece quando existe alguma alteração na composição, ou condições ambiente na emulsão. Só algumas emulsões estão sujeitas a este fenómeno, que pode ser desejado, como na fabricação de margarina ou manteiga, ou um efeito indesejável que modifica o aspeto, a textura e a estabilidade da emulsão.

Existem 3 grandes grupos de agentes emulsionantes: os tensioativos, os materiais de origem natural e os sólidos finamente divididos. Todos eles previnem a coagulação e coalescência, pois conseguem formar uma película de adsorção em redor das gotas dispersas (Santos, 2011).

O ácido oleico existente no azeite tem mostrado uma estabilidade superior, resultando na redução da coalescência e da floculação comparado com óleo de soja e outras emulsões lipídicas. Estudos clínicos do ácido oleico têm indicado que as emulsões ricas em azeite têm um perfil de tolerabilidade e segurança excelente e representam uma opção promissora em vários tipos de populações (Arruda, 2009).

#### 2.3.1.1 - Emulsionantes

É possível formar uma emulsão aplicando energia mecânica sob a solução, mas durante a formação das pequenas gotículas na emulsão, a interface que se situa entre os dois componentes torna-se elevada. A quebra do filme interfacial é influenciada pela composição, condições ambiente (ex. temperatura, pH) e pelas condições de processamento (Rousseau, 2000). Isto é uma situação termodinamicamente instável (alta tensão interfacial) que consegue ser estabilizada pela adição de um emulsionante, que reduz a tensão interfacial (Moorhouse, 2005).

Os emulsionantes são moléculas com atividade superficial que adsorvem na superfície das gotas, formam uma membrana protetora e impedem a aproximação das gotas, evitando fenómenos de floculação ou coalescência. São ingredientes alimentares com propriedades anfífilas, ou seja, possuem características lipofílicas (solúvel em água) e hidrofílicas (solúvel em óleo) dentro da mesma molécula. Assim, na mistura de óleo e água, o emulsionante adicionado é atraído para a interface por apoio da parte lipofílica no óleo e a parte hidrofílica na água. Estas duas características do emulsionante são frequentemente avaliadas pelos valores de HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance), que, por sua vez, são usados para definir as propriedades e a aplicação dos emulsionantes, com variação entre 0 e 20 (Lima, 2014). Os emulsionantes com características predominantemente lipofílicas têm um baixo HLB e são adequados para emulsões w/o. Os emulsionantes com características predominantemente hidrofílicas possuem um alto HLB e são adequados para emulsões o/w (Lima, 2014).

Os emulsionantes podem ser divididos em duas categorias:

- A. Os esteres parciais de ácidos gordos edíveis e polióis, que são, às vezes, modificados pela adição da esterificação com ácidos orgânicos. Exemplos são: mono e diglicéridos, esteres de sucrose e polisorbatos.
- B. Os emulsionantes naturais tais como lecitina, proteínas e hidrocolóides tais como propileno glicol, alginato e goma arábica. Adicionalmente, os hidrocolóides trabalham em conjunto com os emulsionantes para estabilizar a emulsão a nível reológico (Moorhouse, 2005).

### *Lecitina de soja*

Em produtos alimentares, a lecitina é usada como um emulsionante. A lecitina é obtida de grãos de soja ou gema de ovo e é uma mistura complexa de fosfolípidos, glicolípidos, triglicéridos, esteróis/tocoferóis(< 5%), ácidos gordos, e hidratos de carbono (< 5%). Os fosfolípidos da lecitina são os principais fornecedores das funcionalidades lipofílicas e hidrofílicas que são úteis em várias aplicações alimentares e não alimentares. A lecitina está disponível na forma líquida ou em pó. Algumas características da lecitina incluem valores de HLB entre 2-10, usualmente dispersa-se na fase lipídica para uso nas emulsões w/o e o/w. A lecitina líquida é rapidamente dispersa no óleo. A lecitina em pó possui uma dispersão mais difícil. Os sistemas em pó possuem uma quantidade de gordura reduzida. Para os sistemas em pó a lecitina é lipofílica (baixo HLB) ajuda a atrasar a humidade e assim fornece melhor dispersão na água. Alternativamente uma maior quantidade de lecitina hidrofílica (alto HLB) promove a humidade da gordura em pó e é compatível com outros emulsionantes.

Uma das principais aplicações da lecitina de soja é na produção de chocolates, onde visa reduzir a viscosidade do chocolate durante o processamento, reduzir a quantidade de manteiga de cacau, melhorar o tempo de prateleira pela inibição da formação do *fatbloom* e prevenir a cristalização do açúcar (Moorhouse, 2005).

### *Mono, diglicéridos e triglicéridos*

No caso da molécula de triglicéridos três diferentes ácidos gordos são esterificados ou ligados ao glicerol. Há muitos tipos de ácidos gordos. A estrutura dos ácidos gordos que são ligados ao glicerol determinam fortemente as propriedades das gorduras, incluindo se elas são sólidas ou líquidas à temperatura ambiente. À temperatura ambiente, os óleos são líquidos, ao passo que, as gorduras são sólidas (Potter e Hotchkiss 1998).

Os mono e diglicéridos de ácidos gordos e seus derivados são cerca de 70% da produção mundial de emulsionantes alimentares. Assim, são considerados o grupo mais importante de emulsionantes. Os mono e diglicéridos são dois tipos de lípidos polares derivados do glicerol. O seu carácter anfifílico é bem claro, mas estes agentes emulsionantes são mais lipofílicos do que hidrofílicos permitindo a formação de emulsões w/o. Assim, as suas principais aplicações são em produtos baseados em gordura tais como por exemplo na produção de bolos, massa de pão, margarina e

pastilhas elásticas (Potter & Hotchkiss 1998). Mono – e diglicéridos de ácidos gordos funcionam como uma ponte que permite que os cristais de gordura estejam ligados às gotículas da fase dispersa onde os mesmos têm um papel importante no mecanismo de estabilização (Lupi, et al., 2011).

A produção de mono e diglicéridos pode ser feita por duas vias principais por interesterificação ou esterificação directa. Na interesterificação, os triglicéridos reagem com o glicerol a alta temperatura (200-250°C) sob catálise alcalina, gerando uma mistura de mono-, di- e triglicéridos, assim como uma pequena fracção de glicerol (Figura 9).

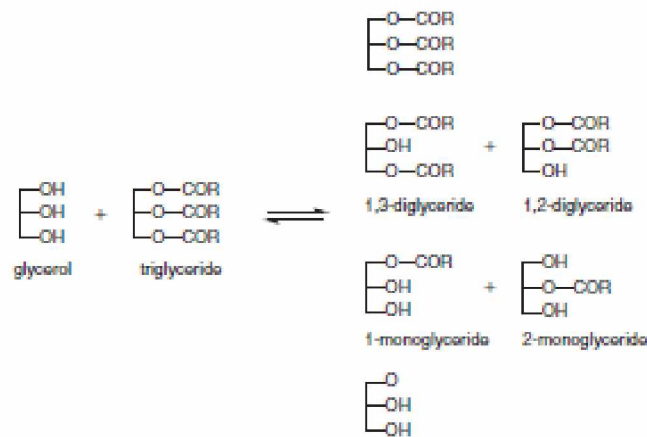


Figura 9 - Interesterificação entre triglicéridos e glicerol. Fonte: Moonen e Bas, 2015)

As proporções destes componentes são ajustadas estatisticamente com base na distribuição aleatória dos radicais de ácidos gordos nos diferentes grupos hidroxilos do glicerol. Os mono e diglicéridos comerciais contém usualmente 45-55% de monoglicéridos, 38-45% de diglicéridos, 8-12% de triglicéridos e 1-7% de glicerol (Moonen e Bas, 2015). Esta via é mais rentável, uma vez que o custo de gorduras é inferior ao custo dos ácidos gordos e, por outro lado, é necessário menos glicerol.

A esterificação directa inclui a reação do glicerol com um ácido gordo, de acordo com a Figura 10.

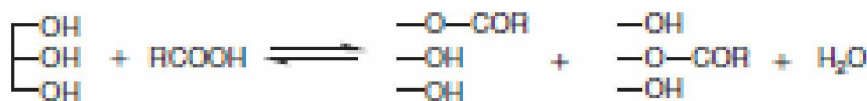


Figura 10 - Esterificação do glicerol com ácido gordo. Fonte: Moonen e Bas, 2015

## Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

Esta reação é levada a cabo a altas temperaturas (200-250°C) na presença de um catalisador alcalino, geralmente NaOH. Os ácidos gordos devem ser isolados da gordura ou óleo a ser usado, através de saponificação seguido de destilação. A água resultante deve ser removida. Este processo é útil quando se pretende produtos com uma composição específica de ácidos gordos (Moonen & Bas, 2015).

Por outro lado, os monoglicéridos podem ser separados dos di- e triglicéridos e do glicerol através da destilação. A composição típica do destilado contém 95% de monoglicéridos, 3-4% de diglicéridos, 0,5-1% de glicerol e 0,5 – 1% de ácidos gordos livres. Os monoglicéridos produzidos desta forma contêm um equilíbrio entre 1-monoglicéridos e 2-monoglicéridos. O rácio entre estas duas formas depende da temperatura. A taxa constante do equilíbrio é baixa à temperatura ambiente e depende da composição em ácidos gordos e da presença do catalizador alcalino presente. O teor usual de 1-monoglicéridos em destilados comerciais é de 90-95% (Moonen & Bas, 2015).

Os monoglicéridos são polimórficos, tal como os triglicéridos, e podem existir em diferentes formas cristalinas, dependendo da temperatura. Os monoglicéridos cristalizam a partir do momento em que a forma  $\alpha$  entra em fusão e transforma-se na forma  $\beta$  para a forma  $\beta$  cristal que é mais estável. Para algumas aplicações, a forma  $\alpha$  tem muitos mais efeitos vantajosos, tais como fácil dispersibilidade, melhora as propriedades de oxidação e aumenta a atividade emulsionante. Portanto, é altamente desejável retardar a conversão da forma  $\alpha$  para a forma  $\beta$ . Isto pode ser realizado pela incorporação de um emulsionante  $\alpha$  estável adequado, tais como éster propileno glicol, éster sorbitano ou éster ácido láctico, para estabilizar a forma  $\alpha$  em misturas emulsionantes de monoglicéridos destilados (Moonen & Bas, 2015).

### **Capítulo 3 – Metodologias**

Este trabalho teve como objectivo o desenvolvimento de um novo produto, nomeadamente, um creme para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco. A componente experimental do presente estudo incluiu a avaliação física dos azeites testados e a avaliação física, química e reológica dos cremes resultantes. A componente experimental do presente estudo decorreu nas instalações da Escola Superior Agrária de Beja, em parceria com a empresa Sugar Bloom/Mestre Cacau.

#### **3.1 – Produção das amostras**

Durante o período entre Fevereiro a Junho de 2015 foram realizadas 24 diferentes formulações com diferentes concentrações de azeite (20%, 25%, 30% e 35% m/m), diferentes tipos de azeite virgem (Moura, Salvada e Desodorizado) e com utilização de mono- e diglicéridos (MDG). Na preparação dos cremes sem adição de MDG, inicialmente procedeu-se ao aquecimento das natas UHT 30% m.g. (Continente) num copo de precipitação de 600ml, até atingir 100°C, sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética. Ao atingir esta temperatura, retirou-se e adicionou-se o chocolate branco (Sicao CHW-U2630-557), sendo homogeneizado por meio de um agitador com hélice Braun Multiquick 5MR500 (500W). No final procedeu-se à mistura do azeite virgem (Moura, Salvada ou Desodorizado) na emulsão formada pelas natas e pelo chocolate branco. Os cremes resultantes foram conservados a 25 °C durante 24 h para cristalização da manteiga de cacau, sendo analisados após este período. A tabela 4 apresenta a codificação e formulação dos cremes sem adição de MDG. Para maior compreensão, na codificação das amostras foi seguido um código interno constituído por quatro secções distintas, nomeadamente, a concentração de natas, a concentração de azeite virgem, a concentração de MDG e o tipo de azeite virgem (Tabela 4). A preparação dos cremes com adição de MDG (Glice, Sosa) foi semelhante ao referido anteriormente, diferindo apenas na preparação do MDG com o azeite virgem. Inicialmente, foi realizada a mistura do azeite virgem com 1% m/m MDG, seguida de aquecimento em placa eléctrica com agitação magnética até atingir 80°C. Após atingir esta temperatura, seguiu-se o arrefecimento até 40°C. A incorporação do azeite na emulsão formada pelas natas e pelo chocolate branco ocorreu de forma idêntica ao referido no parágrafo anterior. Os cremes resultantes foram conservados a 25 °C durante 24 h para cristalização da manteiga de cacau, sendo analisados após este período.

Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

Tabela 4 - Codificação das amostras sem adição de MDG

<b>Codificação</b>	<b>Tipo de azeite virgem</b>	<b>Azeite virgem (%)</b>	<b>Chocolate branco</b>	<b>Natas (%)</b>	<b>MDG (%)</b>
<b>A20G0M</b>	Moura	20	60	20	0
<b>A25G0M</b>	Moura	25	55	20	0
<b>A30G0M</b>	Moura	30	50	20	0
<b>A35G0M</b>	Moura	35	45	20	0
<b>A20G0S</b>	Salvada	20	60	20	0
<b>A25G0S</b>	Salvada	25	55	20	0
<b>A30G0S</b>	Salvada	30	50	20	0
<b>A35G0S</b>	Salvada	35	45	20	0
<b>A20G0D</b>	Desodorizado	20	60	20	0
<b>A25G0D</b>	Desodorizado	25	55	20	0
<b>A30G0D</b>	Desodorizado	30	50	20	0
<b>A35G0D</b>	Desodorizado	35	45	20	0

A tabela 5 apresenta a codificação e formulação dos cremes com adição de MDG.

Tabela 5 - Codificação das amostras com adição de MDG

<b>Codificação</b>	<b>Tipo de azeite virgem</b>	<b>Azeite virgem (%)</b>	<b>Chocolate branco</b>	<b>Natas (%)</b>	<b>MDG (%)</b>
<b>A20G1M</b>	Moura	20	59	20	1
<b>A25G1M</b>	Moura	25	54	20	1
<b>A30G1M</b>	Moura	30	49	20	1
<b>A35G1M</b>	Moura	35	44	20	1
<b>A20G1S</b>	Salvada	20	59	20	1
<b>A25G1S</b>	Salvada	25	54	20	1
<b>A30G1S</b>	Salvada	30	49	20	1
<b>A35G1S</b>	Salvada	35	44	20	1
<b>A20G1D</b>	Desodorizado	20	59	20	1
<b>A25G1D</b>	Desodorizado	25	54	20	1
<b>A30G1D</b>	Desodorizado	30	49	20	1
<b>A35G1D</b>	Desodorizado	35	44	20	1

## Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

Na formulação dos cremes com utilização do azeite “Desodorizado”, foi utilizado o azeite virgem “Salvada” seguido de lixiviação (“bleaching”). A descoloração consiste na redução da cor do azeite. Durante a descoloração reduz-se a cor do azeite devido à absorção dos pigmentos, responsáveis pela cor, sobre terras descolorantes (neste caso, usou-se argila). A lixiviação foi realizada através do aquecimento a 60°C do azeite virgem Salvada com 2% m/m de argila interestratificada (SepiGel Natural 200 RF) num balão de Erlenmeyer de 250ml, revestido a folha de alumínio. Após atingir esta temperatura, a mistura foi sujeita a agitação magnética durante 120 minutos. No final deste tempo, procedeu-se à filtração em papel de filtro MN321 (Macherey-Nagel, Alemanha).

Foi ainda realizado em ensaio com os recheios produzidos na forma convencional, denominado “Testemunho”, para comparação, e produzido de acordo com a formulação clássica de recheios de chocolate branco, nomeadamente com 80% de chocolate branco e 20% de natas UHT. Também neste ensaio as natas foram aquecidas até atingir 100°C, em placa eléctrica com agitação magnética. Seguidamente, a placa foi desligada, foi adicionado o chocolate branco e misturou-se com a ajuda de um agitador com hélice Braun Multiquick 5MR500.

### 3.2 – Metodologias usadas na caracterização das amostras

#### 3.2.1 pH

O pH foi determinado por potenciometria (Metrohm 691 pH Meter, Suíça), com eléctrodo de penetração a 20±1 °C. Esta determinação foi realizada em quintuplicado.



Figura 11 - Potenciómetro 713 pH Meter Metrohm



### 3.2.2 Humidade

A humidade foi determinada em estufa a  $100 \pm 1$  °C (Mettler Modell 400, Alemanha), segundo o método nº 931.04 *Official Methods of Analysis* (AOAC, 1990), baseado no método gravimétrico. Esta determinação foi realizada em quintuplicado.



Figura 12 - Estufa para determinação da humidade

### 3.2.3 Atividade da água ( $A_w$ )

A determinação da atividade da água foi realizada através do sensor Rotronic HP23-A-A, com sonda HC2-AW, pelo método do equilíbrio da humidade relativa, após 15 minutos. O ensaio foi realizado à temperatura constante de  $20 \pm 2$  °C, com recurso a um banho de água com temperatura controlada (Grant LTD6G). Esta determinação foi realizada em quintuplicado.



Figura 13 - Medidor Rotronic HP 23

### 3.2.4 Análise digital da imagem

O processamento da análise digital foi realizado com recurso ao *software* IMAQ Vision Builder (National Instruments, Irlanda), com recolha de imagens através de uma máquina fotográfica digital Sony DSC-H50 (abertura  $f/7,1$ , tempo de exposição 1/13s, ISO-400, sem zoom, sem flash) e iluminação através de duas lâmpadas CIE D<sub>65</sub> (Phillips TL-D 18W/965). A resolução da máquina fotográfica foi de 8,9 megapixéis (3456 x 2592) e formato JPEG 24-bit sRGB (8-bits para cada canal Red-Green-Blue). As condições foram definidas, usando por base ensaios prévios de calibração com um padrão branco Minolta (Y= 92,7, x = 0,3159, y = 0,3324). A instalação encontra-se esquematizada na Figura 14, assim como as distâncias consideradas. Esta determinação foi realizada em quintuplicado.

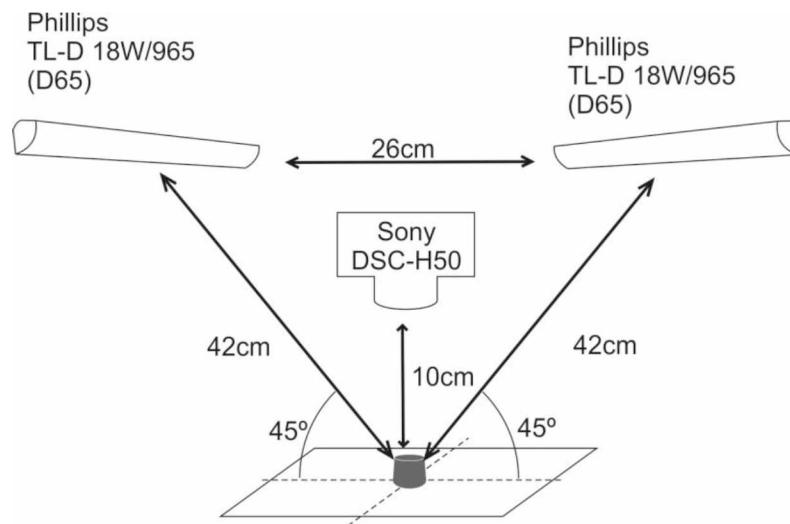


Figura 14 - Representação esquemática da aquisição de imagem digital

O procedimento adoptado foi semelhante ao utilizado em estudos anteriores realizados em chocolate de cobertura (Briones & Aguilera, 2005; Briones *et al.*, 2006; Nopens *et al.*, 2008; Stoops, 2011). Procedeu-se à extração da região de interesse da imagem (“ROI”, do inglês *Region of Interest*), que neste estudo consistiu na superfície do chocolate de cobertura e no recheio. O processo de análise da imagem incluiu as etapas: (1) ajuste do brilho e do contraste, (2) seleção da ROI e (3) análise da imagem, nas componentes R(*red*)/G(*green*)/B(*blue*). A luminância (Y) foi calculada a partir das componentes RGB, de acordo com a Equação 1 (Nopens *et al.*, 2008):

$$Y = \text{int} (0.299R + 0.587G + 0.114B) \text{ (Eq. 1)}$$

### 3.2.5 Colorímetro Minolta

A determinação da cor foi realizada a partir do Colorímetro Minolta CR-300® (Minolta, Japão), em função da refletância e com apresentação dos resultados de acordo com o sistema CIELAB, onde  $L^*$  corresponde à luminosidade que varia entre 0 (preto) e 100 (branco),  $a^*$  corresponde à tonalidade verde/vermelho que varia entre - 60 (verde) e + 60 (vermelho) e  $b^*$  corresponde à tonalidade azul/amarelo que varia entre - 60 (azul) e + 60 (amarelo) (Minolta, 1991). O equipamento foi previamente calibrado com um padrão branco Minolta ( $Y = 92.7$ ,  $x = 0.3134$ ,  $y = 0.3195$ ). O parâmetro “Whiteness Index” (WI) foi calculado a partir das componentes  $L^*a^*b^*$ , de acordo com a Equação 2 (Nopens et al., 2008):

$$WI = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{0.5} \quad (\text{Eq. 2})$$

Esta determinação foi realizada em quintuplicado.



Figura 15 - Colorímetro Minolta CR – 300

### 3.2.6. Medição da cor do azeite

A cor das amostras de azeite foi determinada com base em estudos recentes na avaliação da cor de azeites virgens (Bonveh et al., 2001; Moyano et al., 2008). Foi utilizado o espectrofotômetro UV-Vis Lico 620 (Alemanha) em amostras de azeite sem diluição, com varrimento entre 380 nm e 720 nm, com 10 nm de intervalo e com iluminação *standard* tipo C (lâmpada de halógeno) e o observador 2°, de acordo com a referência DIN 5033 (Figura 16). As amostras foram colocadas em cuvettes com percurso ótico de 50 mm, utilizando água para calibração. Esta determinação foi realizada em triplicado.

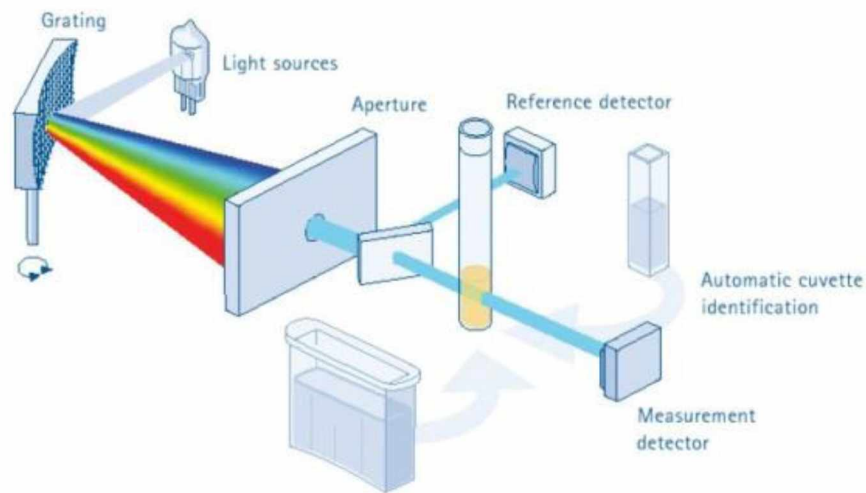


Figura 16 - Princípio de medição do Lico 620

Os valores tristimulus X,Y,Z foram calculados de acordo com as expressões na Eq. 3:

$$\begin{cases} X = k \int_{380}^{720} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda \\ Y = k \int_{380}^{720} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda \\ Z = k \int_{380}^{720} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda \end{cases} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde  $S(\lambda)$  corresponde à distribuição espectral do iluminante standard tipo C ( $T_c = 6774\text{K}$ ) em função do comprimento de onda  $\lambda$  (em nm), tal como representada na Figura 17.

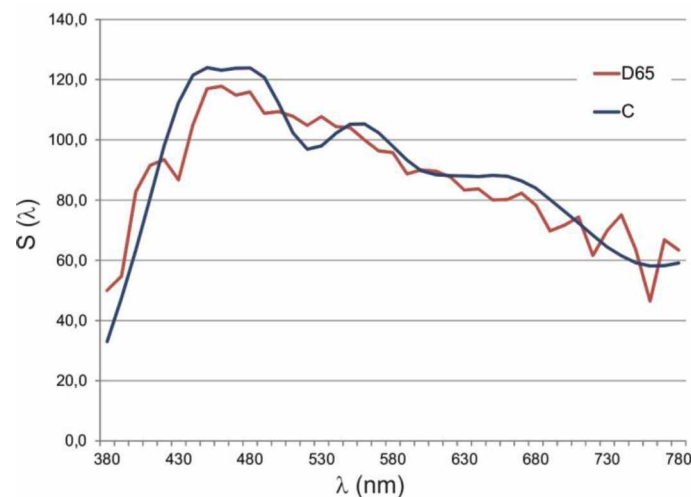


Figura 17 - Distribuição espectral do iluminante standard tipo C. Fonte: Hunt & Pointer (2011)

O parâmetro  $\tau(\lambda)$  corresponde à leitura experimental da transmitância. Por fim,  $k$  representa uma constante calculada a partir dos parâmetros  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  da CIE 1931

Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

standard colorimetric observer (Hunth & Pointer, 2011). As coordenadas cromáticas  $x$ ,  $y$  e  $z$  foram calculadas a partir das expressões indicadas na Eq. 4 (Hunth & Pointer, 2011):

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}, \quad \text{onde } x + y + z = 1 \quad (\text{Eq. 4})$$

A partir das coordenadas cromáticas é possível a representação das cores em diagramas bidimensionais, também designados de “diagramas de cromaticidade” (Figura 18):

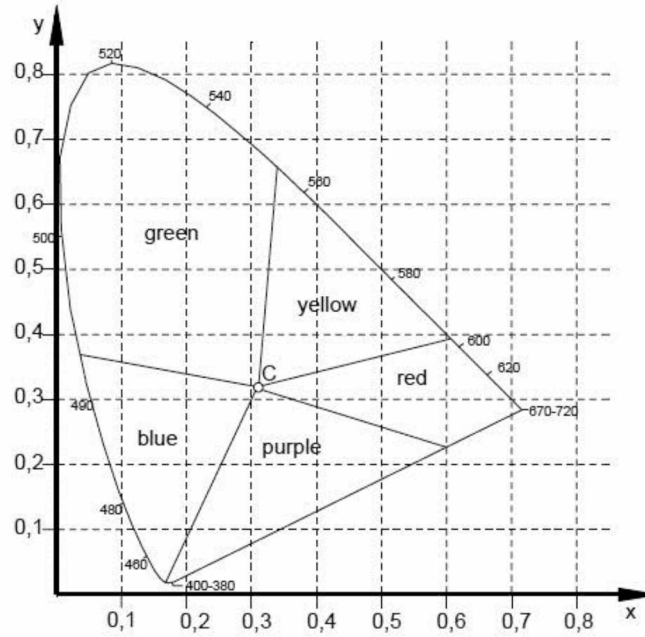


Figura 18 - Diagrama da cromaticidade do sistema tristímulo

A conversão da cromaticidade ( $X,Y,Z$ ) para o sistema CIELAB 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) foi realizado, tendo por base as equações 5 e 6 (Minolta, 1991):

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{Y}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{Eq. 6})$$

As equações acima apenas não válidas quando  $X/X_n$ ,  $Y/Y_n$  e  $Z/Z_n$  são superiores a 0.008856. Caso contrário, os valores são substituídos pelas seguintes equações (Minolta, 1991):

$$\begin{cases} \left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3} \text{ é substituído por } 7.787 \left(\frac{X}{X_n}\right) + \frac{16}{116} \\ \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} \text{ é substituído por } 7.787 \left(\frac{Y}{Y_n}\right) + \frac{16}{116} \\ \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3} \text{ é substituído por } 7.787 \left(\frac{Z}{Z_n}\right) + \frac{16}{116} \end{cases} \quad (\text{Eq. 7})$$

No caso do iluminante *standard* tipo C, os valores de  $X_n$ ,  $Y_n$  e  $Z_n$  são os apresentados na Tabela 6:

Tabela 6 - Valores de X,Y,Z		
$X_n$	$Y_n$	$Z_n$
98.072	100.00	118.225

### 3.3 Análise reológica

A viscosidade dos azeites foi determinada num viscosímetro VT 550 (Thermo Haake, Alemanha) a 20°C, utilizando a sonda de cilindros concêntricos MV-DIN. A velocidade de deformação variou entre 200 e 1000 s<sup>-1</sup> e as curvas de escoamento obtidas foram avaliadas segundo o modelo de Newton. As determinações foram realizadas em quintuplicado.

Na análise reológica dos cremes foi adoptado o modelo de Ostwalt, ou da lei de potência, no estudo da curva de escoamento (Eq. 8):

$$\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq. 8})$$

O índice de escoamento ( $n$ ) e a consistência ( $K$ , em Pa.s <sup>$n$</sup> ) foram obtidos através de um viscosímetro rotativo (ThermoHaake VT 550, Alemanha), com geometria de cone e prato (PK1 1°), com velocidades de deformação entre 10 e 10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. O ensaio foi realizado à temperatura constante de 20±2 °C, com recurso a um banho de água com temperatura controlada (Grant LTD6G). Esta determinação foi realizada em quintuplicado.

A avaliação da estrutura interna das matrizes dos recheios foi efetuada através do estudo do comportamento viscoelástico linear. Recorreu-se a um reómetro de tensão controlada Malvern Kinexus lab+ (Inglaterra), com controlo da temperatura a 20°C, utilizando uma

geometria cone e prato 4°/40 mm e uma distância (gap) de 1 mm. Os recheios foram mantidos 5 minutos em repouso, antes da realização dos testes, para permitir o equilíbrio de temperatura. O comportamento viscoelástico foi analisado através de testes SAOS (*Small Amplitude Oscillatory System*). Em primeiro lugar, os testes de varrimento de tensão foram realizados com o objetivo de identificar a região de viscoelasticidade linear (LVR). A gama de deformações aplicada foi de 0.001 – 1000%, com uma frequência de 1 Hz. O varrimento de frequência decorreu dentro da LVR da amostra, com uma deformação de 0.01%, desde 0.001Hz a 100Hz. Os parâmetros avaliados neste estudo corresponderam ao módulo elástico ( $G'$ , em Pa) e ao módulo viscoso ( $G''$ , em Pa). As determinações foram realizadas em triplicado.

### **3.4 – Estatística descritiva e análise de variância**

Os valores médios e os valores do desvio padrão foram obtidos a partir das cinco réplicas. Para avaliar a existência de diferenças significativas entre os valores médios obtidos para um determinado parâmetro, foi efetuado o teste de comparação de médias "ANOVA post hoc comparisons Scheffé contrasts" (Dias, 2014). Foram avaliadas as correlações entre os diferentes parâmetros analisados e a concentração de hidrocolóide, tempo e temperatura de conservação pela análise descritiva do método one-way ANOVA, utilizando o *software* Statistica 7.0 (Stat Soft, EUA).

## Capítulo 4 – Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na avaliação física, química e reológica de diferentes tipos de recheios à base de chocolate branco e azeite virgem. Aos resultados obtidos foram realizados os seguintes tratamentos estatísticos: determinação das médias, desvios padrão e resultados da análise de variância “ANOVA post hoc comparison Scheffé”, determinação das correlações de Pearson entre a concentração de azeite virgem/mono- e diglicéridos de ácidos gordos e os parâmetros analisados e representação gráfica do tipo “box-and-whisker”.

### 4.1 – Caracterização do azeite virgem

Na figura 19 encontra-se representada a distribuição espectral na região UV-Visível realizada a partir das médias das três réplicas de cada tipo de azeite.

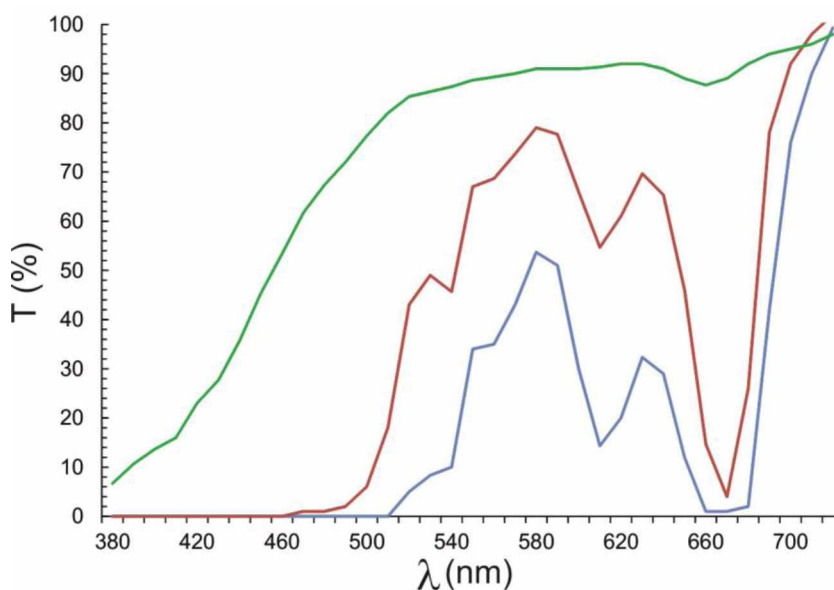


Figura 19 - Distribuição espectral do azeite Moura (azul), Salvada (vermelho) e Desodorizado (verde)

Verificou-se que os azeites Moura e Salvada apresentaram uma distribuição espectral semelhante, no entanto, com valores mais elevados na transmitância para o azeite Salvada em todos os comprimentos de onda. Em ambos os casos, foi observado um pico máximo da transmitância no comprimento de onda 580-600nm, seguindo-se um decréscimo até 610nm. Os valores mínimos da transmitância foram observados no comprimento de onda 670nm, correspondendo à região espectral de absorvância máxima da feofitina a, componente maioritário da fração clorofílica (Mendoza et al.,



2013), sendo utilizada para avaliação do teor de clorofila no azeite (Morelló et al., 2003; Gámbaro et al., 2014). O comprimento de onda 470 nm está associado à região da absorvância máxima da luteína, componente maioritário da fração carotenóides (Fuentes de Mendoza, 2013), sendo considerada como indicador do teor em carotenos (Morelló et al., 2003; Gámbaro et al., 2014). Assim, pode deduzir-se que o azeite Moura apresentou maior teor em carotenos, seguido do azeite Salvada, e por último o azeite Desodorizado.

A variação da cor da azeitona pode indicar a evolução da maturação do fruto. No início da maturação, predomina a cor verde, o que significa elevado teor em clorofilas e tons esverdeados no azeite. À medida que a maturação avança, a cor verde passa a amarela, devido à redução do teor em clorofilas e aumento do teor em carotenos, ou seja, aumento dos tons amarelos/alaranjados no azeite. O azeite Moura foi o que apresentou menores valores de transmitância, e, como consequência, maior teor de carotenos. Assim, o azeite Moura é o que revelou tons mais amarelos/alaranjados. O azeite Salvada apresentou uma transmitância ligeiramente superior, ou seja, apresentou menor teor de carotenos, o que explica a sua tonalidade mais clara em relação ao azeite Moura. No caso do azeite Desodorizado, como sofreu lixiviação, foi o azeite que mostrou uma transmitância mais elevada (pois foram-lhe retirados os pigmentos responsáveis pela cor). No entanto, o período de maturação envolve um conjunto de fatores relativos ao conteúdo em açúcares, ácidos orgânicos, cor e compacidade da azeitona. Todos estes fatores são o resultado da combinação de reações fisiológicas e bioquímicas, que também podem ser influenciadas pelas características da própria variedade e pelas condições climáticas (Barranco, D.; Fernández-Escobar R.; Rallo L., 2008).

Na tabela 7 são apresentados os valores tristimulus X,Y,Z estimados a partir da distribuição espectral, assim como as componentes do sistema espacial CIEL\*a\*b\* estimados a partir dos valores X,Y,Z. Os valores X,Y,Z traduzem as diferenças observadas na tabela 7, tendo sido observadas diferenças consideráveis nestas três componentes, tendo os valores mais reduzidos sido observados no azeite Moura, seguido do azeite Salvada e, por fim, o azeite Desodorizado. Tal como seria de esperar, verificou-se uma correspondência crescente entre as componentes X,Y,Z e a claridade percebida sensorialmente. Da mesma forma, os resultados do parâmetro L\* do sistema

CIE  $L^*a^*b^*$  aumentam em função da percepção sensorial da claridade, uma vez que os parâmetros estão correlacionados.

Tabela 7 - Caracterização da cor e viscosidade dos azeites

Azeite	Réplicas (N)	X	Y	Z	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Visc (mPa.s)
Moura	3	24.8 (0.12)	24.4 (0.11)	0.2 (0.0)	56.5 (0.1)	3.6 (0.0)	103.1 (0.1)	87.16 (0.4)
Salvada	3	50.8 (0.2)	54.3 (0.2)	1.5 (0.0)	78.7 (0.1)	-6.4 (0.0)	116.5 (0.2)	92.26 (0.7)
Desodorizado	3	79.8 (3.9)	87.1 (4.2)	57.1 (2.7)	94.8 (1.8)	-10.7 (0.0)	34.0 (0.6)	61.03 (1.4)

Os valores obtidos são coerentes com os observados em outros estudos realizados na análise da cor de azeites, especialmente nos parâmetros  $L^*$  e  $b^*$  (Moyano et al., 2008), tendo o azeite Salvada apresentado valores idênticos aos verificados em estudos semelhantes realizados em azeites virgens da região da Extremadura (Espanha) com predominância das variedades Morisca e Carrasqueña (Mendoza, 2013). Em outros estudos realizados acerca da caracterização da cor de azeites virgens, verificou-se que valores de  $L^*$  mais reduzidos estão associados à utilização das variedades Verdeal, Picoal e Manzanilla (Moyano et al., 2008). Por outro lado, no mesmo estudo foi observado que a variedade Arbequina apresenta valores de  $L^*$  mais elevados (Moyano et al., 2008), tal como observado no presente estudo, uma vez que a Arbequina é a variedade predominante no azeite Salvada e, conseqüentemente, no azeite Desodorizado.

O azeite Moura apresentou valores de  $L^*$  próximos de 56, muito abaixo do observado na literatura disponível, possivelmente devido à predominância das variedades Cordovil e Galega. O parâmetro  $a^*$  apresentou valores mais elevados no azeite Moura, ou seja, com menor predominância da cor verde e maior predominância da cor vermelha (Hunt & Pointer, 2011). Por outro lado, os azeites Salvada e Desodorizado apresentaram valores  $a^*$  negativos, evidenciando maior predominância da cor verde. Em relação ao

parâmetro  $b^*$ , todas as amostras apresentaram valores positivos o que evidencia uma maior predominância da cor amarela, tendo sido observados os valores mais elevados no azeite Moura e azeite Desodorizado, semelhante ao verificado em azeites virgens com predominância das variedades Morisca e Carrasqueña (Mendoza, 2013).

Em relação à viscosidade, o azeite Moura apresentou um valor médio de 87.16 mPas, enquanto que o azeite Salvada foi de 92.26 mPa, sendo esta a gama de valores verificados em outros estudos sobre azeites virgens a 20°C (Bonnet et al., 2011; Gila et al., 2015). Geralmente, a viscosidade de alimentos líquidos depende da composição e temperatura dos mesmos. De acordo com Bonnet et al. (2011) e Ergonul (2013) normalmente a viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia de ácidos gordos que constituem os triacilglicerois (TAG) e diminui com o grau de insaturação. Por exemplo: cadeias compridas são mais difíceis de se mover conduzindo a uma viscosidade mais alta. Assim, o azeite Salvada tem uma viscosidade mais alta, provavelmente devido à composição das cadeias de ácidos gordos, comparativamente com o azeite Moura. Em estudos anteriores, realizados em azeites monovarietais, foram observados valores de 79 mPas em azeites produzidos com Arbequina e valores de 82-84 mPas em azeites produzidos com Picoal (Gila et al., 2015), ou seja, as duas variedades predominantes no azeite Salvada e Desodorizado.

O valor mais baixo da viscosidade foi observado no azeite Desodorizado, com 61.03mPas, possivelmente em resultado do processo de aquecimento aquando da aplicação da argila para remoção da cor. De facto, de acordo com a literatura disponível (Ergonul, 2013) e (Diamante & Lan, 2014), a diminuição da viscosidade dos azeites virgens verifica-se quando é sujeito a altas temperaturas (superiores a 30°C-35°C), ocorrendo alterações na qualidade do azeite, perda de aroma e aumento do índice de peróxidos.

#### **4.2 – Caracterização dos recheios de chocolate branco com azeite virgem**

No sentido de determinar a influência da formulação sobre os parâmetros físicos e químicos analisados dos recheios de chocolate branco com azeite virgem foi elaborada uma matriz de coeficientes de correlação de Pearson em função da percentagem de azeite utilizada (Tabela I do Anexo I) e em função da percentagem de MDG (Tabela II

do Anexo I). Simultaneamente, as médias e desvio padrão foram submetidas à análise de variância “ANOVA post hoc comparison Scheffè”.

#### 4.2.1 Humidade

Na Figura 20 apresentam-se os resultados da humidade, para os ensaios realizados com adição de azeite, juntamente com o ensaio convencional para comparação, tendo sido observada uma variação entre 8.3% (A20G0D) e 13.3% (A20G1M).

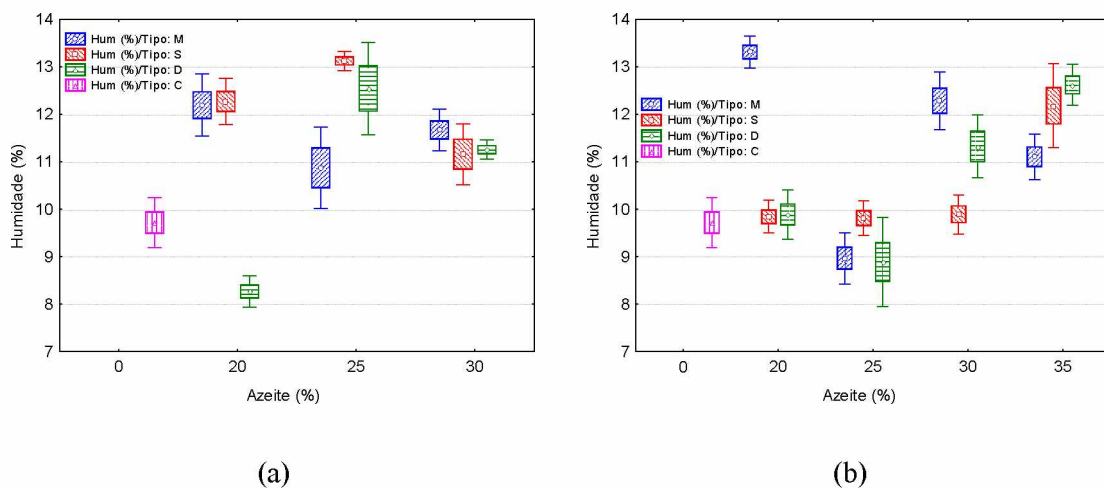


Figura 20 - Humidade no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e Desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1 % m/m MDG

Como se pode observar, de um modo geral, as formulações com adição de azeite apresentaram teores de humidade mais elevados comparativamente com a formulação convencional, especialmente nas formulações a partir de 30% de azeite virgem. No entanto, as formulações produzidas com diferentes teores de azeite não apresentaram diferenças significativas em resultado da concentração de azeite (Tabela III do Anexo II). Por outro lado, verificou-se que a adição de MDG não influenciou o teor de humidade dos recheios (Tabela II do Anexo I). Comparativamente com outros ensaios nos quais foram formulados diferentes recheios à base de chocolate, verificou-se que os obtidos no presente estudo foram inferiores, em resultado da matriz formulada, com menor teor de natas e maior teor de gordura (Dias, 2014; Wybauw, 2010; Tomé, 2014).

#### 4.2.2 Atividade da água ( $A_w$ )

Na Figura 21 apresentam-se os resultados de  $A_w$ , tendo sido observada uma variação entre 0.76 (A20G0D e A25G1D) e 0.80 (A20G1M, A25G0S e A35G1D).

## Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

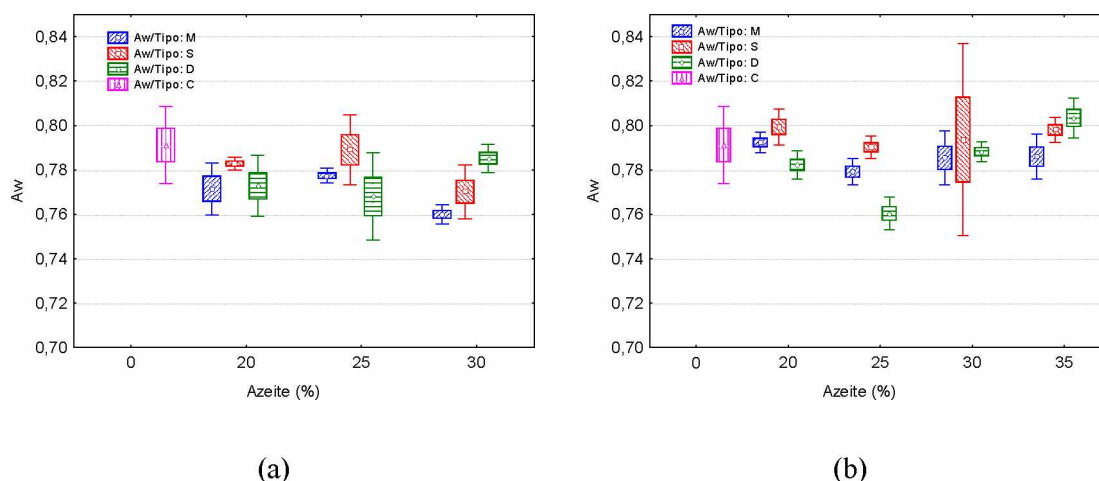


Figura 21 - Aw no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e Desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG

Verificou-se que os resultados de Aw foram inferiores ao observado em formulações com valor calórico reduzido (Dias, 2014), em trufas de chocolate negro (Tomé, 2014) e ganaches à base de fruta (Pires, 2007). Apesar de ter sido observada uma ligeira correlação negativa, com a concentração de azeite, não foram observadas diferenças significativas através da análise de variância “ANOVA post hoc comparision Scheffé” (Tabela III do Anexo II). Com base na análise de variância (Tabela III do Anexo II) e nas correlações de Pearson (Tabela I e II do Anexo I), conclui-se que o tipo de azeite, a concentração de azeite e a concentração de MDG não afectou a atividade da água.

### 4.2.3 pH

Na Figura 22 apresentam-se os resultados de pH, tendo sido observada uma variação muito limitada entre 5.79 (Convencional) e 6.00 (A30G1S), semelhante ao observado em trufas de chocolate negro (Tomé, 2014). Os valores de pH dos ensaios com adição de azeite virgem apresentaram uma clara diferença em relação à formulação convencional, tendo sido observada uma correlação positiva significativa ( $P < 0,05$ ) com a concentração de azeite em todos os ensaios (Tabela I do Anexo I). A utilização de MDG apresentou resultados inconclusivos, não sendo possível estabelecer uma relação causa-efeito com o pH. Por outro lado, a análise de comparação de médias (Tabela III do Anexo II) não apresentou diferenças significativas dentro dos ensaios com utilização de azeite virgem.

## Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

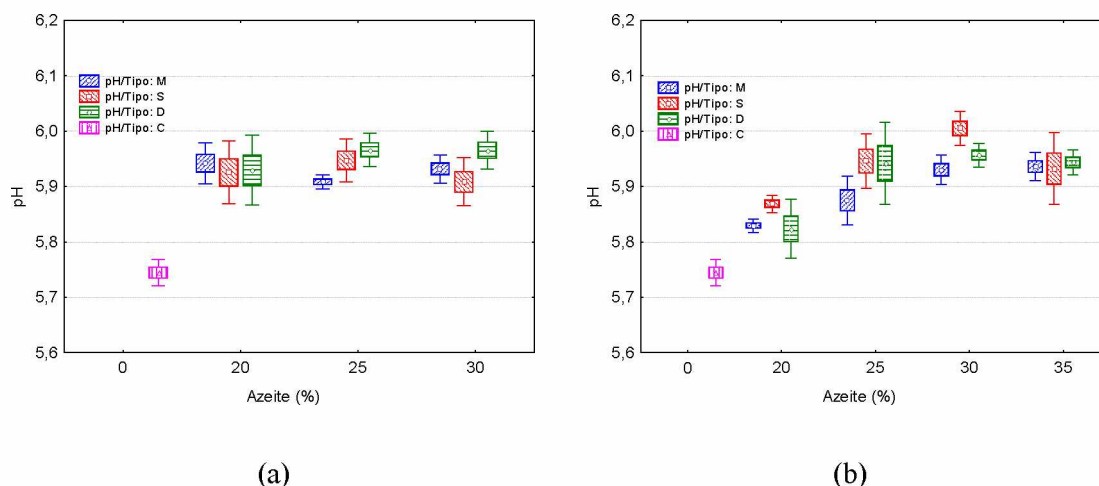


Figura 22 - pH no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG

### 4.2.4 Parâmetro da cor L

Na Figura 23 apresentam-se os resultados do parâmetro da cor  $L^*$ , tendo sido observada uma variação entre 67.7 (A30G0M) e 82.0 (Convencional).

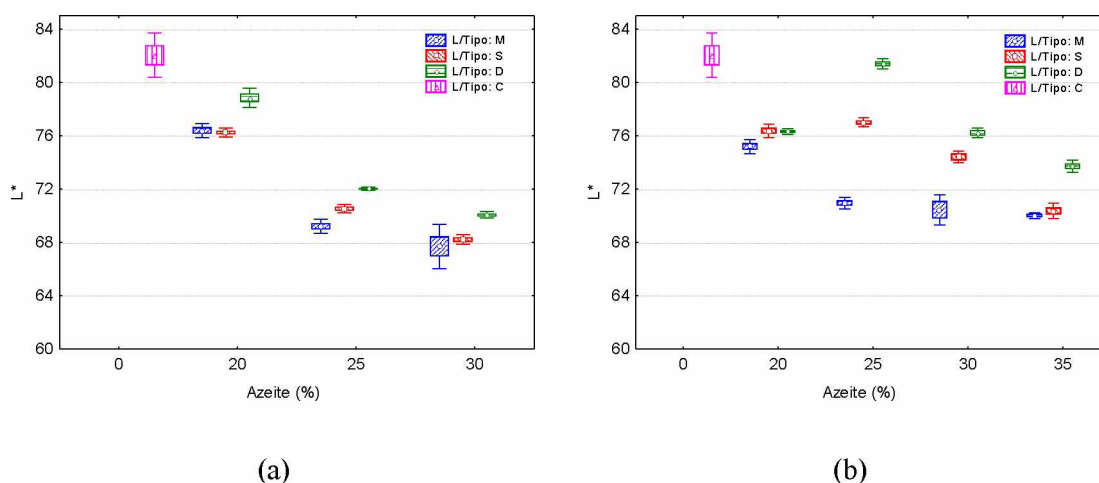


Figura 23 - Parâmetro L da cor no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG

O parâmetro da cor  $L^*$  apresentou uma correlação negativa significativa ( $P < 0.05$ ) com a concentração de azeite em todos os ensaios (Tabela I do Anexo I), consequência direta do menor valor de  $L^*$  do azeite quando comparado com o chocolate branco. Esta diminuição foi mais evidente nas emulsões produzidas com azeite virgem “Moura”, seguido do azeite virgem “Salvada” e, finalmente, o azeite “Desodorizado”, em resultado da luminância do azeite utilizado, tal como se encontra na Tabela I (Anexo I). Através da análise da Tabela II (Anexo I) verificou-se que a influência mais

significativa da adição de MDG nos recheios é, justamente, sobre os parâmetros referentes à cor, tendo sido observada maior luminosidade ( $L^*$ ) na generalidade dos recheios, comparativamente às formulações sem MDG.

De acordo com Moyano et al (2008), os azeites com a variedade Arbequina mostraram uma claridade alta com um valor de  $L^*=91$ . O azeite Salvada é constituído 90% pela variedade Arbequina o que, por sua vez, justifica o valor de  $L^*=78.7$ .

Através da análise da Tabela III (Anexo II) não foram observadas diferenças significativas nos recheios sem adição de MDG. Os recheios com adição de MDG também não apresentaram diferenças significativas, com exceção do recheio com 35% de azeite Salvada e com 25% de azeite Desodorizado.

#### 4.2.5 Parâmetro da cor a

Na Figura 24 apresentam-se os resultados do parâmetro  $a^*$  da cor, tendo sido observada uma variação entre -4.24 (A25G0D) e -8.73 (A30G0M).

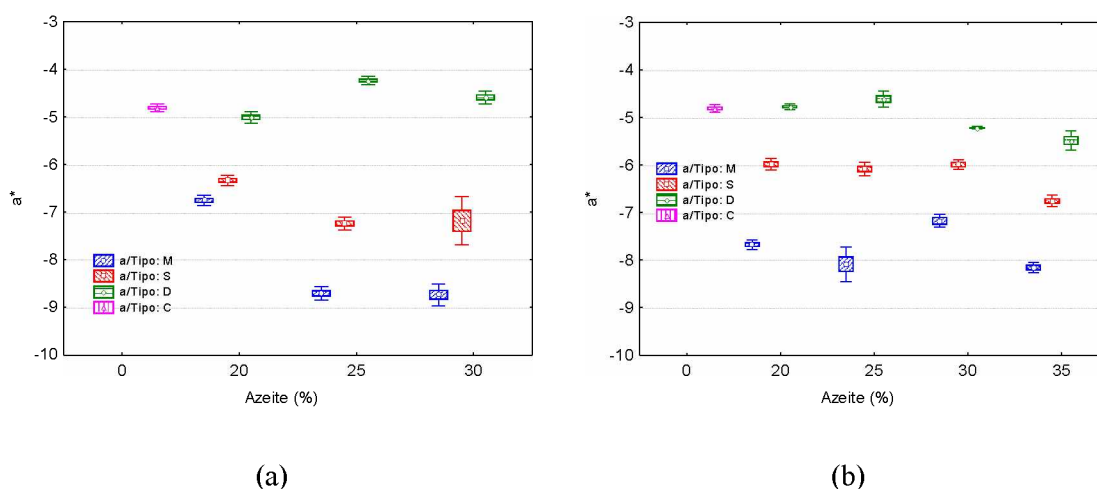


Figura 24 - Parâmetro  $a$  da cor no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG

O parâmetro  $a^*$  apresentou correlação negativa significativa com a concentração de azeite, na generalidade dos ensaios ( $P<0.05$ ), com exceção dos ensaios realizados com azeite Desodorizado, uma vez que apresentou resultados semelhantes aos das formulação convencional (Tabela III do Anexo II). As diferenças observadas no parâmetro  $a^*$  dos recheios é consequência direta da componente  $a^*$  dos azeites utilizados, tal como referido anteriormente. Na globalidade, as formulações realizadas com MDG apresentaram valores mais elevados (Tabela II do Anexo I). Em ensaios



realizados acerca da avaliação da cor em diferentes tipos de azeite, verificou-se que os valores de  $a^*$  foram negativos para todas as variedades testadas, existindo leves diferenças entre as mesmas. Em média o valor mais alto correspondeu aos azeites obtidos pela variedade verdeal (Moyano et al, 2008).

#### 4.2.6 Parâmetro $b^*$ da cor

Na Figura 25 apresentam-se os resultados do parâmetro  $b^*$  da cor, tendo sido observada uma variação entre 14.96 (A25G0D) e 32.33 (A30G0M).

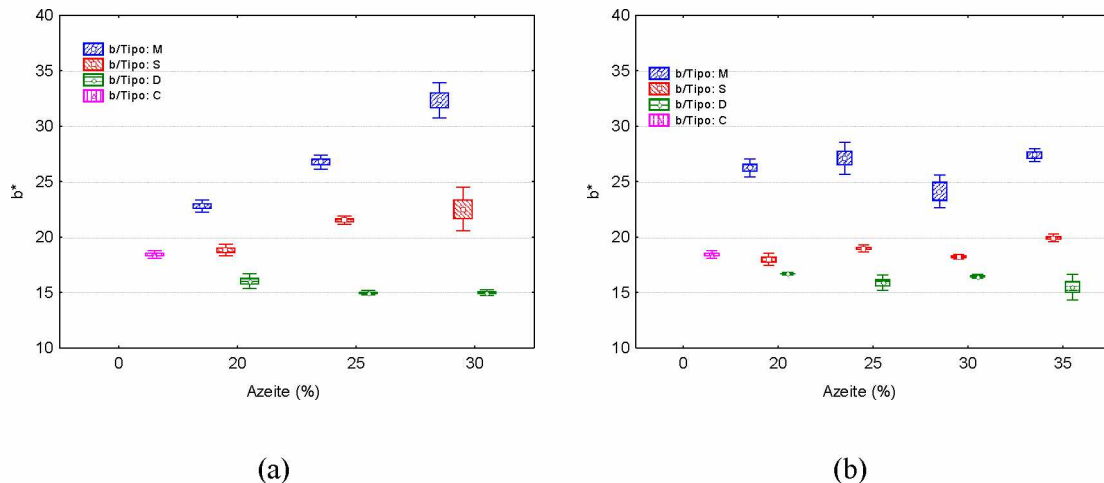


Figura 25 - Parâmetro  $b^*$  da cor no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e Desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG

A análise da correlação do parâmetro  $b^*$  não permitiu retirar conclusões acerca da influência da adição de azeite virgem. Os ensaios realizados com azeite virgem Moura e Salvada apresentaram correlação positiva significativa entre  $b^*$  e a concentração de azeite ( $P < 0.05$ ), especialmente nos ensaios sem adição de MDG. No entanto, não foram observadas variações significativas nos ensaios com azeite Desodorizado (Tabela III do Anexo II). Na generalidade, não foram observadas diferenças significativas nos ensaios com adição de MDG.

A avaliação das componentes  $a^*$  e  $b^*$  do sistema de cor CIEL\* $a^*b^*$  apresentou uma considerável capacidade em diferenciar as formulações com base no tipo de azeite, tal como se pode observar na figura 26, tendo sido observada uma correlação com  $r^2 = 0.8779$ . Nesta correlação é possível observar uma região superior dominada pelas formulações realizadas com azeite Moura, seguida de uma região central dominada pelas formulações realizadas com azeite Salvada e, por fim, uma região final com predominância do azeite Desodorizado e da formulação convencional.



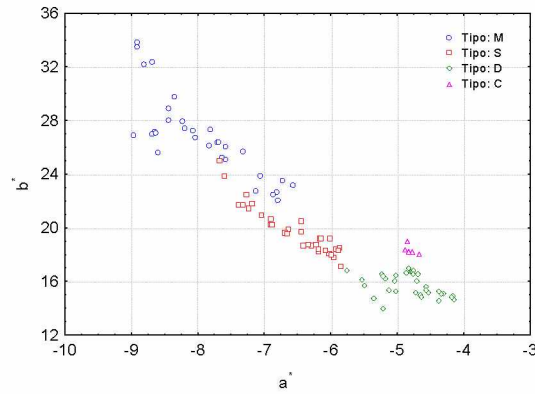


Figura 26 - Componentes  $a^*$  e  $b^*$  do sistema de cor CIE  $L^*a^*b^*$

$$b^* = -0,1724 - 3,2766a^* \quad (r^2 = 0.8779)$$

Os resultados da análise digital da imagem das diferentes formulações apresentaram uma forte correlação entre as componentes R e G ( $r^2=0,9439$ ), tal como se pode observar na figura seguinte, evidenciando a interdependência entre estas duas componentes.

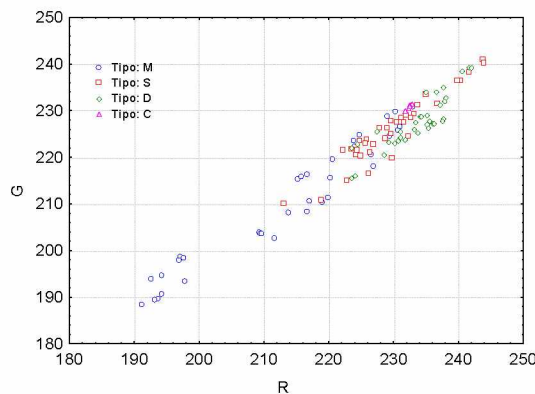


Figura 27 - Componentes R e G da análise digital da imagem

#### 4.2.7 Whiteness index (WI)

Na Figura 28 apresentam-se os resultados do parâmetro WI, tendo sido observada uma variação entre 53.42 (A30G0M) e 73.78 (Convencional). Os resultados do “whiteness index” (WI), parâmetro calculado a partir dos parâmetros  $L^*a^*b^*$ , apresentaram correlação negativa significativa em todos os ensaios ( $P<0.05$ ). O azeite Desodorizado foi o que apresentou propriedades mais semelhantes à formulação convencional porque é o azeite que possui menor teor de pigmentos, isto é, possui uma tonalidade mais clara. Portanto, nos recheios com azeite Desodorizado observaram-se os valores de WI mais elevados. O azeite Moura é o que possui maior teor de pigmentos, logo é o mais escuro.

Assim, os recheios com azeite Moura apresentaram um valor de WI mais baixo. As formulações com MDG apresentaram valores mais elevados.

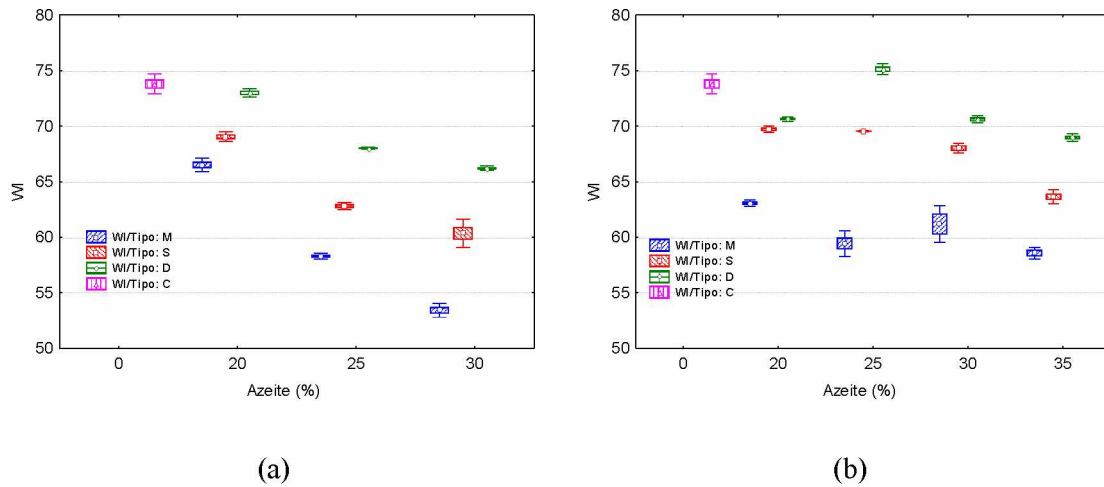


Figura 28 - Parâmetro WI no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e Desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG

#### 4.2.8 Parâmetro R da análise digital da imagem

Na Figura 29 apresentam-se os resultados do parâmetro R da análise digital da imagem, tendo sido observada uma variação entre 194 (A30G0M) e 242 (A25G1S).

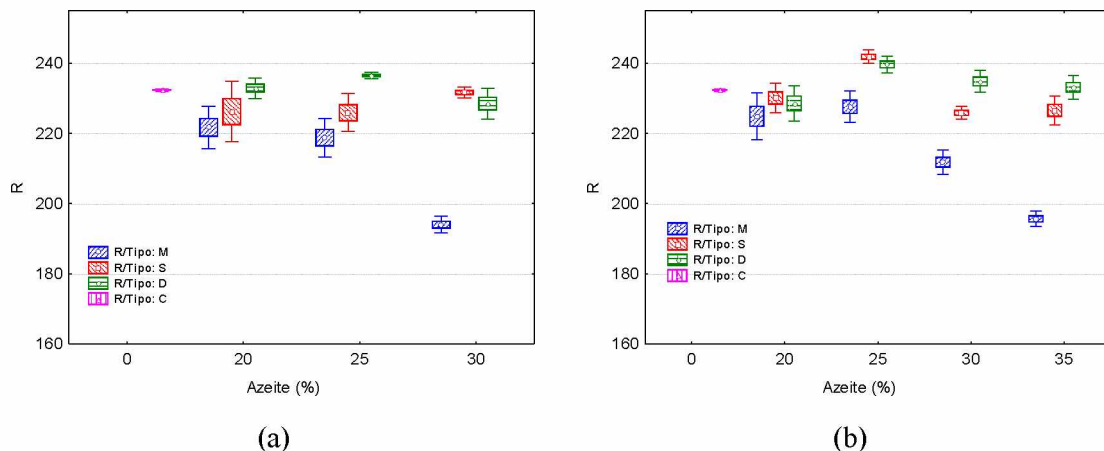


Figura 29 - Parâmetro R no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG

Verificou-se que as amostras com valores mais elevados na componente R da análise digital correspondem às amostras com valor mais elevado na componente  $a^*$  do sistema CIEL $a^*b^*$  o que está coerente com a bibliografia uma vez que os valores crescentes no eixo  $a^*$  correspondem a uma aproximação à cor vermelha (Hunt & Pointer, 2011).

#### 4.2.9 Parâmetro G da análise digital da imagem

Na Figura 30 apresentam-se os resultados do parâmetro G da análise digital da imagem, tendo sido observada uma variação entre 190 (A30G0M) e 242 (A25G1S).

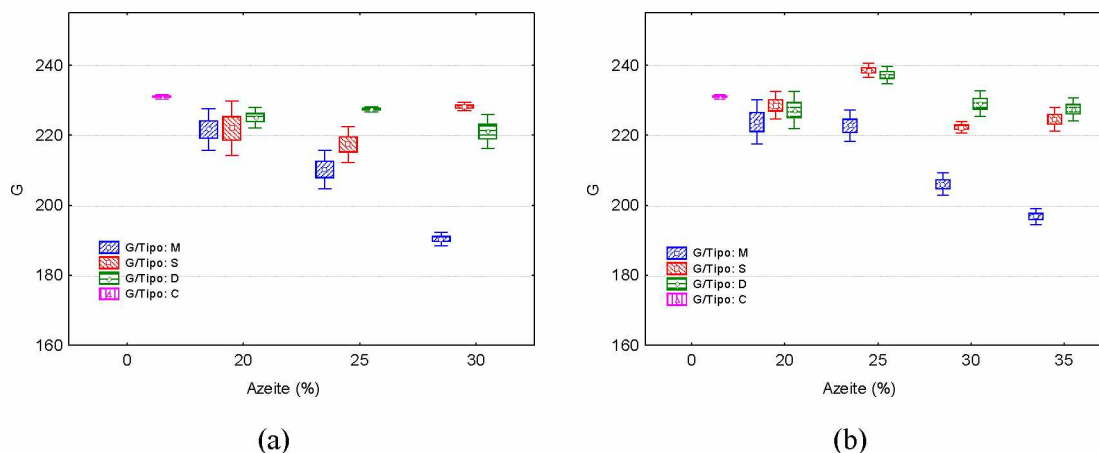


Figura 30 - Parâmetro G no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG

#### 4.2.10 Parâmetro B da análise digital da imagem

Na Figura 31 apresentam-se os resultados do parâmetro B da análise digital da imagem, tendo sido observada uma variação entre 70 (A30G0M) e 185 (A25G1D).

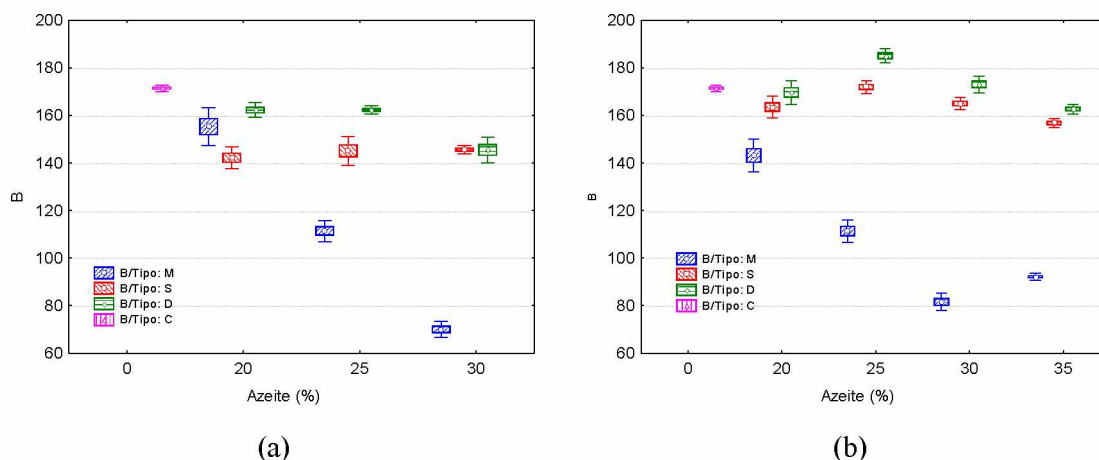


Figura 31 - Parâmetro B no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG

A análise da componente R, G e B resultantes da imagem digital, na globalidade, apresentaram correlação negativa com a concentração de azeite no ensaio realizado com azeite Moura, no entanto, com os azeites Salvada e Desodorizado não foram observadas diferenças significativas (Tabela III do Anexo II). Esta evolução é coerente com o observado no modelo CIELAB, concluindo-se que a concentração de azeite contribui para uma evolução da cor dos recheios para tons mais escuros. Foi observado que a

formulação de recheios com azeite Desodorizado mantém o valor de R semelhante à formulação convencional, não sendo afetado pela concentração de azeite. A adição de MDG não causou diferenças significativas.

Verificou-se que as amostras com valores mais elevados na componente B da análise digital correspondem às amostras com valor mais reduzido na componente  $b^*$  do sistema CIEL\*a\*b\* o que está coerente com a bibliografia uma vez que os valores decrescentes no eixo  $b^*$  correspondem a uma aproximação à cor azul (Hunt & Pointer, 2011).

#### 4.2.11 Luminância (Y)

Na Figura 32 apresentam-se os resultados da luminância (Y), calculada a partir das componentes RGB da análise digital da imagem, tendo sido observada uma variação entre 178 (A30G0M) e 232 (A25G1S e A25G1D).

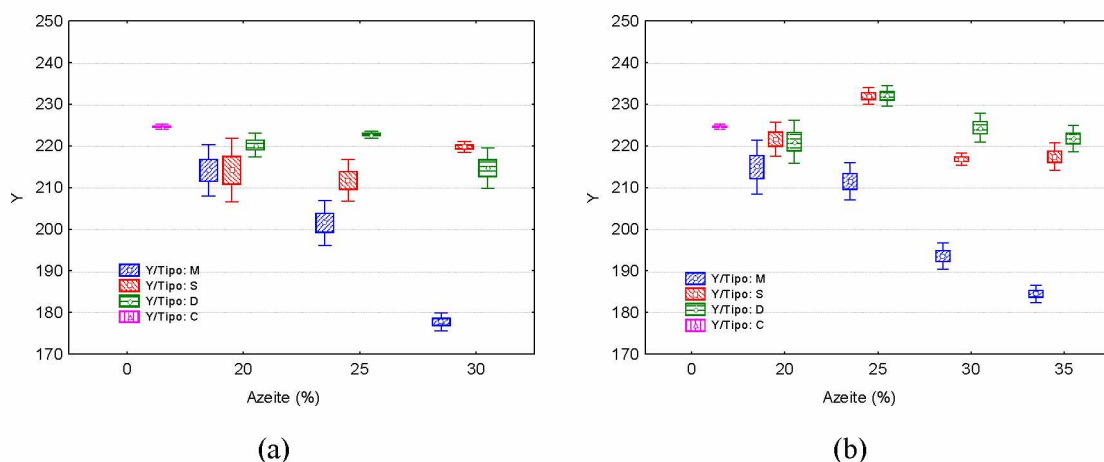


Figura 32 - Parâmetro Y no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG

A luminância (Y), calculada a partir das componentes RGB, confirma os resultados obtidos a partir das componentes  $L^*a^*b^*$ , uma vez que também apresenta correlação negativa com a adição de azeite nos ensaios realizados com azeite Moura. Nos ensaios com azeite Salvada e azeite Descorado não foram observadas variações comparativamente ao testemunho (Tabela III do Anexo II). A adição de MDG não causou diferenças significativas (Tabela III do Anexo II).

#### 4.2.12 Curvas de escoamento

Na figura 33 são apresentadas as curvas de escoamento referentes aos ensaios realizados com o azeite Moura, sem adição de MDG, juntamente com a formulação convencional

com o objetivo de exemplificar as curvas de escoamento obtidas. Nos restantes ensaios, apesar de não serem representadas as curvas de escoamento correspondentes, apresentaram uma evolução semelhante à da Figura 33.

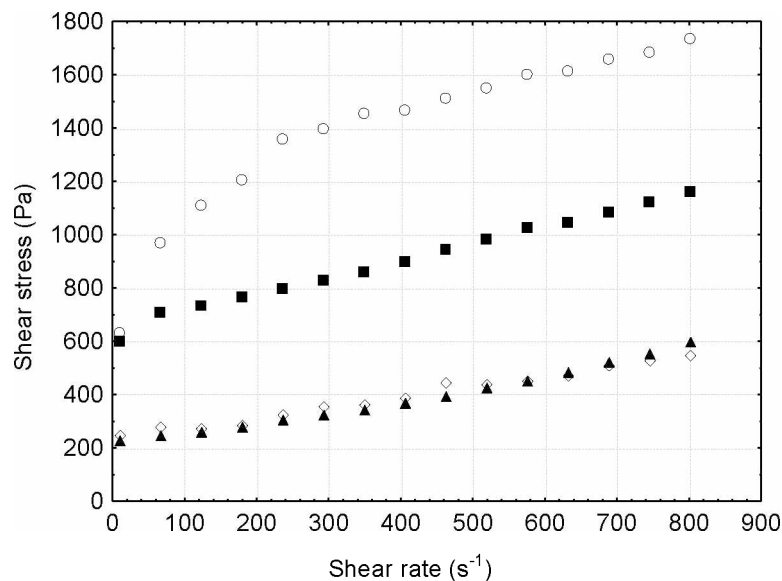


Figura 33 - Curvas de escoamento no testemunho (○) e nas formulações com adição de 20% de azeite Moura (■), 25% de azeite Moura (◇) e 30% de azeite Moura (▲)

As diferentes curvas de escoamento obtidas em todos os ensaios permitiram verificar que existe um aumento do *shear stress* com o aumento do *shear rate*, característico de um escoamento reofluidificante ( $n < 1$ ). Nos fluidos reofluidificantes a viscosidade aparente decresce com o aumento do gradiente de velocidade (Castro et. al, 2001; Beckett, 2008). Na formulação convencional verificou-se a formação de uma matriz muito consistente e o material estaria mais próximo de um sólido viscoelástico muito estruturado, pelo que não apresentou propriamente um escoamento (Figura 33). Por estes motivos, o valor do índice de escoamento obtido na formulação convencional (0.01) é bastante inferior, comparado com as formulações com adição de azeite, tal como se pode observar na Figura 34 e na Tabela III do Anexo II.

#### 4.2.13 Índice de escoamento ( $n$ )

Na Figura 34 apresentam-se os resultados do índice de escoamento ( $n$ ), calculado a partir da Lei de Potência, tendo sido observada uma variação entre 0.0 (Convencional) e 0.25 (A25G0M).



## Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

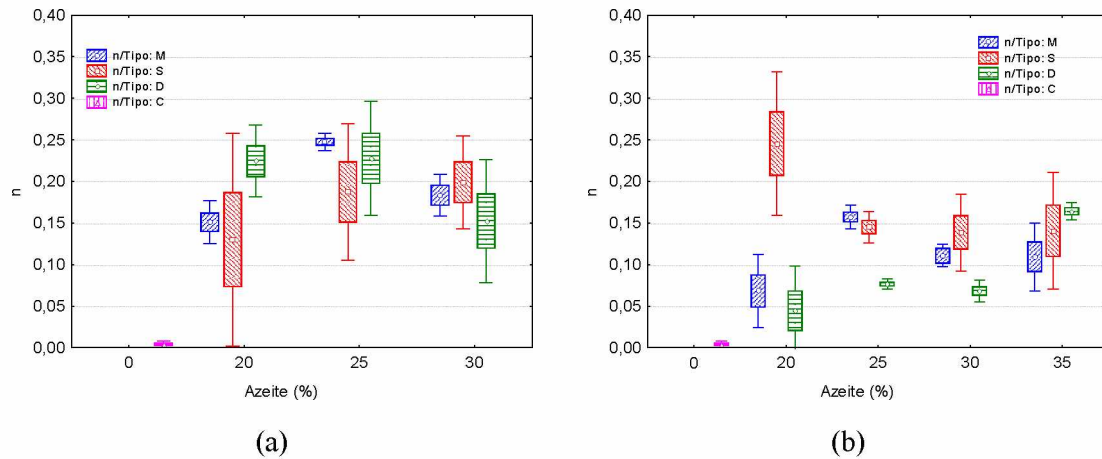


Figura 34 - Parâmetro  $n$  no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG

Foram observadas diferenças significativas entre a formulação convencional e as formulações com adição de azeite, tendo estas últimas apresentado um comportamento mais reofluidificante. No entanto, a concentração de azeite, o tipo de azeite ou a adição de MDG não apresentaram diferenças significativas sobre o índice de escoamento.

### 4.2.14 Consistência (K)

Na Figura 35 apresentam-se os resultados da consistência (K), tendo sido observada uma variação entre 92.52 (A25G0M) e 1371 (Convencional).

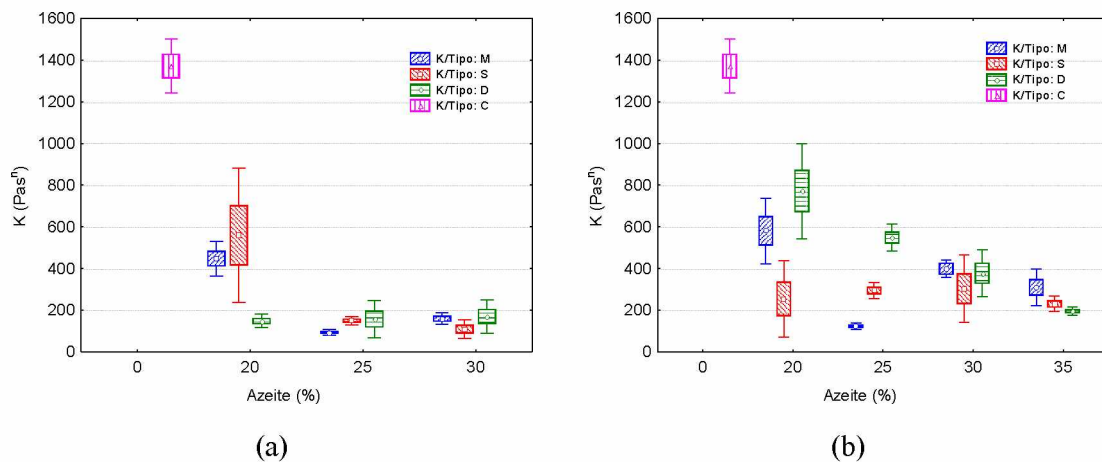


Figura 35 - Parâmetro  $K$  no testemunho (rosa) e nas formulações com azeite de Moura (azul), Salvada (vermelho) e desodorizado (verde): a) sem adição de MDG; b) com adição de 1% m/m MDG

A análise reológica dos recheios indica que a consistência ( $K$ ) apresentou um comportamento bastante semelhante nos diferentes ensaios, com correlações negativas significativas com a concentração de azeite virgem ( $P < 0,05$ ), independentemente do tipo de azeite. Não foi observada influência da adição de MDG. Nos resultados da

consistência dos recheios de chocolate branco com azeite não foi verificada uma influência da viscosidade dos azeites, referida no ponto 3.1 do presente capítulo. Os valores observados para a consistência dos recheios com utilização de azeite virgem são semelhantes aos observados para diferentes tipos de recheio à base de chocolate branco (Dias, 2014).

Todos os ensaios realizados apresentaram uma diminuição da consistência com a adição de azeite virgem, comparativamente à formulação convencional ( $K=1400 \text{ Pas}^n$ ), tendo atingido valores mínimos no ensaio A25G1M ( $123.2 \text{ Pas}^n$ ) e no ensaio A25G0M ( $92.5 \text{ Pas}^n$ ). A maior diminuição foi observada até à concentração de 20% de azeite virgem, tendo estabilizado até aos 30-35% sem diminuição significativa do valor de K.

A influência da substituição de manteiga de cacau (presente no chocolate branco) por azeite virgem é coerente com os resultados obtidos na preparação de maioneses, onde foram observados valores mínimos para a força e para o trabalho nos ensaios realizados com azeite virgem relativamente a outras gorduras vegetais (Di Mattia et al., 2015). De acordo com Di Mattia et al. (2015), a diminuição da firmeza da emulsão deveu-se à maior dimensão dos glóbulos de gordura formados, originando uma menor área de contacto entre os glóbulos e, consequentemente, a um menor grau de interação. No entanto, esta influência na textura também pode estar associada ao maior teor de compostos fenólicos presentes no azeite virgem (Di Mattia et al., 2015).

#### 4.2.15 Propriedades viscoelásticas

Os corpos viscoelásticos mostram um comportamento com características próprias dos corpos elásticos e dos fluidos viscosos. As propriedades mecânicas dependem do tempo e da velocidade de deformação (Castro et. al, 2001).

Para quantificar as propriedades viscoelásticas foram realizados testes SAOS (*Small Amplitude Oscillatory Stress*). Os testes SAOS são usados para estudar a viscoelasticidade linear de alguns alimentos. A característica principal destes testes é o facto de as tensões usadas serem muito pequenas (tensões oscilatórias de pequena amplitude), o que conduz a testes não destrutivos, adequados para estudar a estrutura do material e o desenvolvimento da mesma durante diferentes processos. As propriedades do material são independentes da tensão aplicada, para que o comportamento não se afaste da linearidade. Tem sido usado o uso de testes SAOS em várias técnicas da

indústria alimentar. Os testes SAOS permitem determinar o módulo de cisalhamento, módulo de armazenamento (ou módulo elástico) e o módulo de perda (ou módulo viscoso). O módulo de armazenamento  $G'$  é uma medida da energia armazenada e reconvertida por ciclo, e o módulo de perda ( $G''$ ) é uma medida da energia dissipada ou perdida por ciclo de deformação (Gunasekaran e Ak, 2003; Castro et al., 2001; Alvarenga, 2008).

Antes da realização dos varrimentos de frequência (espectros mecânicos) foram realizados varrimentos de deformação para identificar o limite da viscoelasticidade linear, ou seja, a deformação a aplicar no varrimento de frequência com garantias do teste ser não-destrutivo. Na figura 36 representa-se, a título exemplificativo, um varrimento de deformação elaborado a uma amostra.

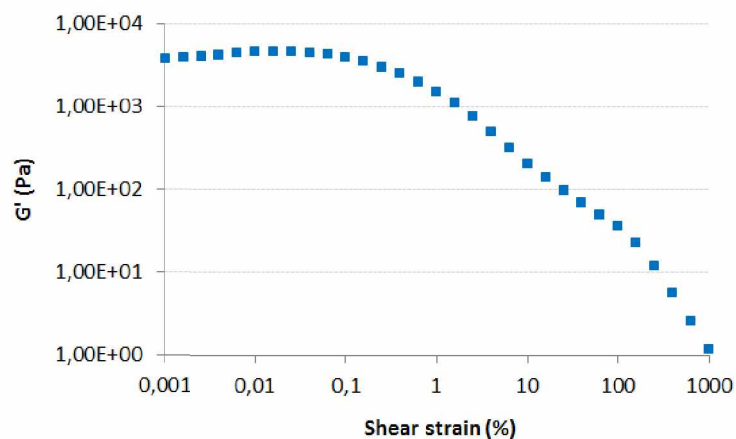


Figura 36 - Varrimento de deformação (exemplo)

A partir dos resultados obtidos foi usada uma deformação de 0.01% nos varrimentos de frequência. Os espectros mecânicos referentes às diferentes amostras sem adição de MDG encontram-se na Figura 37. Por uma questão de compreensão gráfica, optou-se por apresentar 3 espectros mecânicos em cada figura, ou seja, a amostra testemunho, a amostra com 20% de azeite e a amostra com 30% de azeite. A figura 37a) refere-se aos espectros mecânicos de azeite da Salvada, a figura 37b) aos espectros mecânicos dos azeites de Moura e a Figura 37c) aos espectros mecânicos do azeite Desodorizado. Da análise dos espectros mecânicos pode-se observar, em relação à amostra testemunho, valores de módulos conservativos e dissipativos superiores, pouca dependência dos módulos em relação à frequência e um afastamento acentuado entre os valores do



módulo conservativo e dissipativo ao longo do espectro. Este espectro corresponde a um material com um grau de estruturação relativamente elevado, semelhante a um gel.

Todos os valores de  $G'$  são superiores aos valores de  $G''$ , em todas as amostras. Este comportamento é típico de uma emulsão concentrada. Este facto também foi observado em amostras de maionese modelo ou comercial (Di Mattia et al. 2015). Para as restantes amostras, onde houve adição de azeite, verificou-se uma dependência dos módulos, em relação à frequência mais marcante (principalmente para frequências baixas) e um “cross point” ( $G'=G''$ ), indicando que estamos na presença de um material com um grau de estruturação inferior (quando comparado com a amostra testemunho), comparável a uma solução de macro-moléculas.

## Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

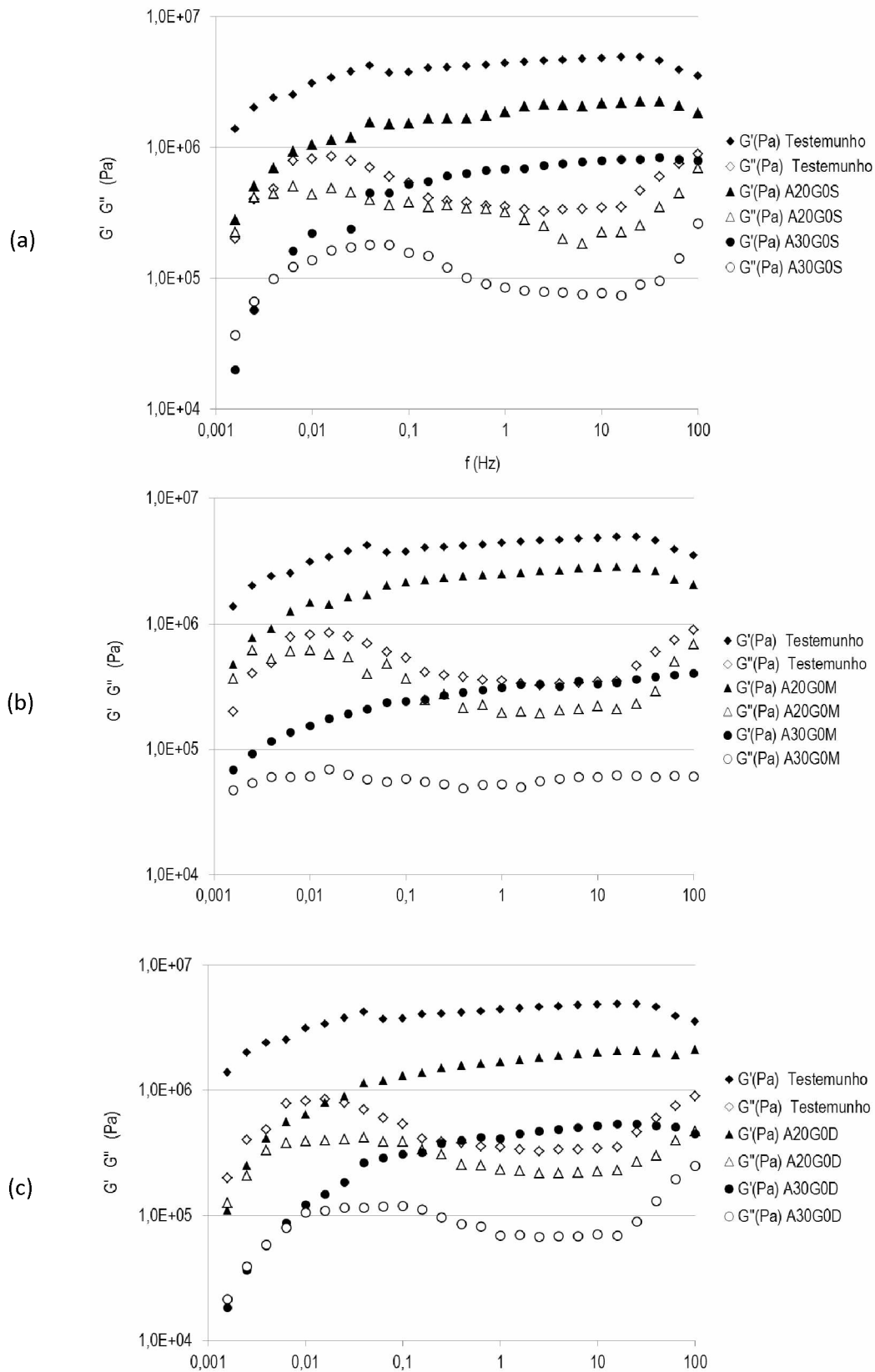


Figura 37 - Espectros mecânicos médios relativos às amostras sem adição de MDG. Amostra testemunho ( $\blacklozenge G'$ ;  $\diamond G''$ ); amostras com adição de 20% ( $\blacktriangle G'$ ;  $\triangle G''$ ) e de 30% ( $\bullet G'$ ;  $\circ G''$ ) de azeite. Tipos de azeite: a) Salvaça; b) Moura; c) desodorizado.

Também é possível observar que a incorporação de azeite Moura promove a produção de recheios mais estruturados, quando comparados com os recheios obtidos com azeite da Salvada ou Desodorizado, ou seja, dos recheios com 30% de azeite é o espectro mecânico da Figura 37b) que apresenta uma estrutura com maior firmeza. Observou-se ainda um grau de estruturação intermédio para a amostra com uma percentagem de azeite de 20%.

Os espectros mecânicos referentes às diferentes amostras com adição de MDG encontram-se na figura 38. De salientar que a análise dos espectros sugere que a adição de azeite combinada com MDG promoveu a estruturação dos materiais. Ou seja, é possível observar em qualquer dos casos da Figura 38 menor dependência dos módulos em relação à frequência, não tendo sido observados espectros mecânicos com “cross point”, indicando estruturas mais firmes. No entanto, em qualquer das situações continua a ser a amostra testemunho que apresenta estrutura mais firme. Relativamente ao parâmetro  $G'_{1Hz}$ , verificou-se que o valor mais elevado foi observado na amostra testemunho com um valor próximo de  $4,4 \times 10^6$  Pa.

Em todas as amostras foi observada uma correlação negativa entre o  $G'_{1Hz}$  e a concentração de azeite, pelo que se pode concluir que este exerce uma influência predominante na diminuição da componente elástica dos recheios. Não foram observadas diferenças significativas em relação ao tipo de azeite.

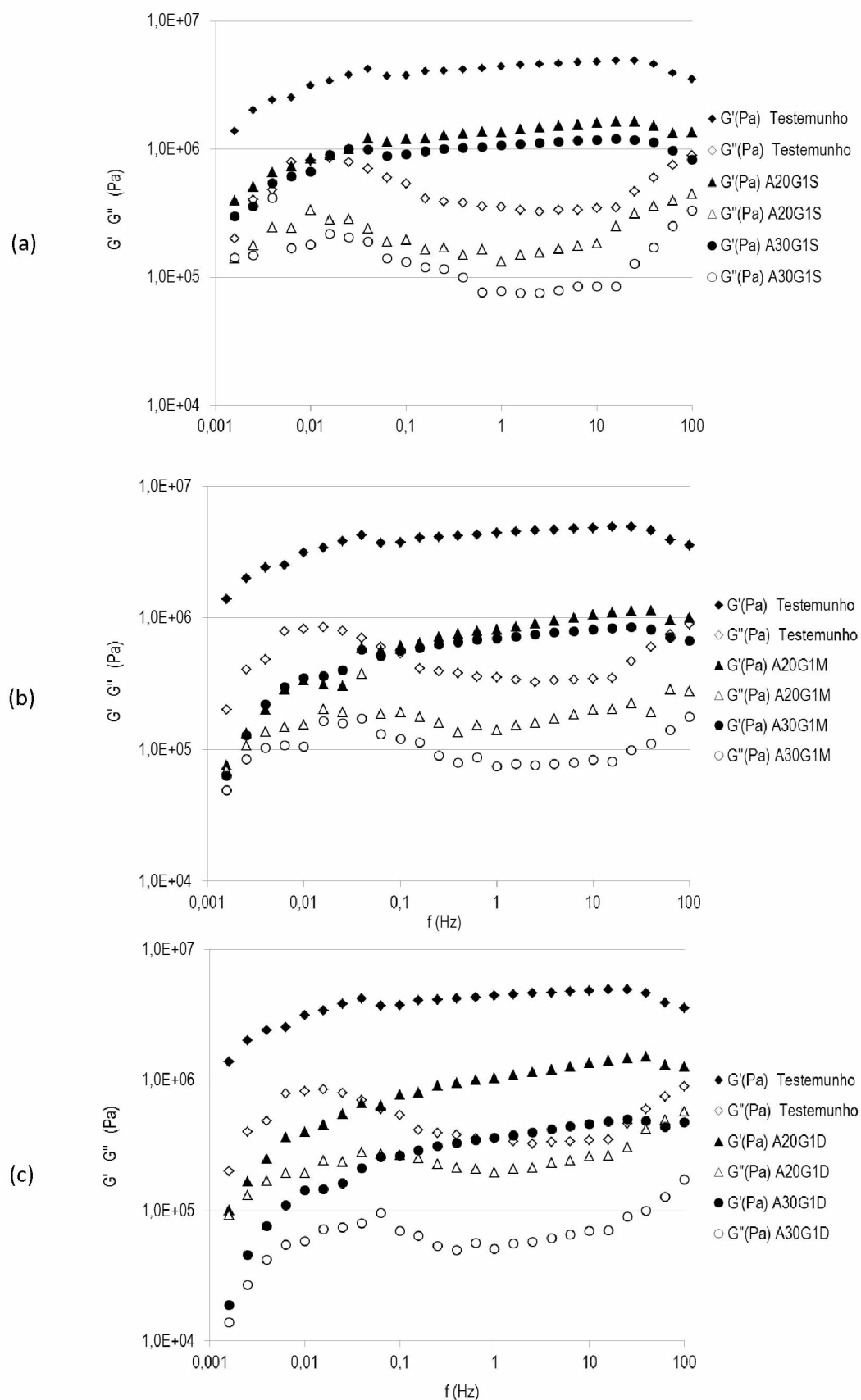


Figura 38 - Espectros mecânicos médios relativos às amostras com adição de MDG. Amostra testemunho ( $\blacklozenge G'$ ;  $\diamond G''$ ); amostras com adição de 20% ( $\blacktriangle G'$ ;  $\triangle G''$ ) e de 30% ( $\bullet G'$ ;  $\circ G''$ ) de azeite. Tipos de azeite: a) Salvaça; b) Moura; c) Desodorizado.

## Capítulo 5 – Conclusão

No presente trabalho o principal objetivo foi o desenvolvimento de um novo produto de chocolataria, substituindo a manteiga de cacau por azeite virgem, ficando assim um produto de maior valor nutricional. Antes de iniciar o estudo do desenvolvimento do novo produto, entendeu-se ser útil aprofundar o conhecimento existente sobre o efeito da adição de azeite virgem e de ésteres de mono e diglicéridos na estabilidade de emulsões e estudar o efeito do tipo de azeite virgem sobre as propriedades físicas, químicas e mecânicas na estabilidade da emulsão.

Na elaboração dos cremes foram usadas diferentes concentrações de azeite (20%, 25%, 30% e 35% m/m), diferentes tipos de azeite virgem (Moura, Salvada e Desodorizado) e adição de mono- e diglicéridos. O estudo do novo produto integrou a realização de análises físico-químicas e reológicas em cada ensaio: pH, humidade, atividade da água ( $A_w$ ), índice de escoamento ( $n$ ), consistência ( $K$ ), análise digital da imagem (RGB), cor (CIE  $L^*a^*b^*$ ),  $G'$ ,  $G''$ , luminância ( $Y$ ) e *whiteness index* (WI).

Em relação à humidade, os recheios com adição de azeite apresentaram teores de humidade mais elevados em relação à formulação convencional, não tendo sido afectada pela adição de MDG.

Em relação à atividade da água ( $A_w$ ), não foram observadas diferenças significativas entre as diferentes amostras, pelo que se conclui que o tipo de azeite, a concentração de azeite e a concentração de MDG não afectam este parâmetro.

Em termos de pH, observou-se uma correlação positiva significativa com a concentração de azeite. O recheio convencional tem um pH bastante inferior em relação às formulações com adição de azeite. A utilização de MDG apresentou resultados inconclusivos, não sendo possível estabelecer uma relação causa-efeito com o pH.

Em relação à cor e à análise digital da imagem, verificou-se que o azeite Moura apresentou coloração mais escura que as restantes formulações, tendo sido observada uma diminuição da claridade com a concentração de azeite. Por outro lado, o azeite Desodorizado foi o azeite que apresentou uma coloração mais próxima da do testemunho. Na generalidade, as formulações com MDG apresentam coloração mais clara.

Em termos reológicos, verificou-se que as formulações com adição de azeite apresentaram um índice de escoamento ( $n$ ) superior à formulação convencional. Enquanto que a consistência ( $K$ ) apresentou uma correlação negativa com a adição de

azeite, tendo a formulação convencional apresentado o valor mais elevado. Relativamente aos recheios com adição de MDG, o comportamento da consistência foi diferente. O MDG é um tensioativo e, como tal, observou-se um aumento do valor K na globalidade dos recheios tendo inclusive sido possível elaborar formulações com 35% m/m de azeite, enquanto que nas formulações sem MDG apenas foi possível atingir um máximo de 30%. A análise do espectro mecânico permitiu concluir que os cremes com adição de azeite Moura apresentaram a estrutura mais firme, ao contrário dos recheios com azeite da Salvada ou Desodorizado. Verificou-se também que a adição de azeite combinada com MDG promoveu a estruturação dos materiais.

## Capítulo 6 – Bibliografia

- Abrunhosa, A. (2009). O Lado saudável do Azeite, *Revista da Casa do Azeite*, Acedido em 12 de Outubro de 2015 <http://www.casadoazeite.pt/Portals/0/Casa%20Do%20Azeite/publicacoes/azzait/revistas/Azzait15.pdf>
- Afoakwa, E.; Paterson, A.; Fowler, M. (2007). Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate – a review. *Trends in Food Science and Technology* **18**: 290 - 298
- Afoakwa, E. (2010). *Chocolate science and technology*. Wiley – Blackwell, Oxford
- Albuquerque, T. (2009). Composição em ácidos gordos de batatas fritas de pacote comercializadas em Portugal e sua importância na nutrição. Dissertação de mestrado. Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, Coimbra
- Alvarenga, N. (2008). *Introdução da tecnologia de congelação na produção de queijo de ovelha*. Tese de doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa
- Amoye, S. (2006). Cocoa sourcing, world economics and supply. *The Manufacturing Confectioner*, 86 (1), 81-85
- AOAC (1990). *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 15ª Ed, Washington
- Bastos, E. (2013). Propriedades reológicas e de estabilização de emulsões do fucopol. Dissertação de mestrado. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa
- Barranco, D.; Fernández-Escobar R.; Rallo L. (2008). El cultivo del olivo. 6ªEdição. Coedición Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca.
- Batista, A.; Raymundo, A.; Sousa, I.; Empis, J. (2006). Rheological characterization of coloured oil-in-water food emulsions with lutein and phycocyanin added to the oil and aqueous phases. *Food Hydrocolloids* **20**: 44-52
- Beckett, S. (2008). *The science of chocolate*. 2ªEd. RSC Publishing, Cambridge
- Bonnet J.P., Devesvre L., Artaud J., Moulin P. (2011). Dynamic viscosity of olive oil as a function of composition and temperature: A first approach. *Science Technology*, 113: 1019-1025
- Bonveh, J.; Torrent, M.; Coll, F. (2001). A Laboratory Study of the Bleaching Process in Stigmasta-3,5-diene Concentration in Olive Oils. *JAOCs* **78**, 305–310
- Briones, V.; Aguilera, J. (2005). Image analysis of change in surface color of chocolate. *Food Research International* **38**: 87-94
- Briones, V.; Aguilera, J.; Brown, C. (2006). Effect of surface topography on color and gloss of chocolate samples. *Journal of Food Engineering* **77**: 776-783

- Caixinha, V. (2010). Desenvolvimento de uma pasta de chocolate com azeite virgem DOP. Relatório de estágio de fim de curso em Engenharia Alimentar, Instituto Politécnico de Beja, Beja
- Carapinha, P. (2012). Utilização do azeite na fritura de alimentos. Dissertação de mestrado. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa
- Castro, A.; Covas, J. e Diogo, A. (2001). Reologia e Suas Aplicações Industriais. Instituto Piaget. Editora: Ciência e Técnica
- Chocosuisse (2008). *Chocologie – L’industrie suisse du chocolat au passé et au présent*. Chocosuisse. Acedido em [www.chocosuisse.ch](http://www.chocosuisse.ch) a 4 de Março de 2016
- Cohen, K., Luccas, V. & Jackix, M. (2004). Review: Tempering or Precrystallization of Chocolate. *Braz. J. Food Technol.*, 7 (1), 23-30
- Covas, M.I. (2007). Olive oil and the cardiovascular system. *Pharmacological Research* 55 (3): 175-186. (Citado em Gimeno et.al., 2002).
- Cunha, S. C. (2007). Autenticidade e Segurança de Azeites e Azeitonas. Dissertação de tese de doutoramento. Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto. Pág. 17 – 23.
- Custódio, T. (2009). Azeites extra-virgem comerciais: composição em compostos voláteis e relação com parâmetros químicos da qualidade. Dissertação de mestrado. Faculdade de Farmácia. Universidade do Porto, Porto
- Dalgleish, D. (2004). Chapter 1. Food emulsions: their structures and properties. *Food Emulsions*. 4<sup>a</sup>Ed. Ed. Stig E. Friberg, Kare Larsson, Johan Sjoblom. Marcel Dekker Inc., New York
- Darling, D.; Birkett, R. (2008). Chapter 1 – Food colloids in practice. 3<sup>a</sup>Ed. *Food Emulsions and Foams*. Ed. Eric Dickinson. Woodhead Publishing Limited, Cambridge
- Diamante L.; Lan T. (2014). Absolute viscosities of vegetable oils at diferente temperatures and shear rate range of 64,5 to 4835 S<sup>-1</sup>. *Journal of Food Processing*, 6 pages
- Dias, J. (2014). *Optimização da produção e conservação de bombons artesanais de baixo valor calórico*. Tese de Doutoramento em Engenharia Alimentar. Instituto Superior de Agronomia. Universidade de Lisboa, Lisboa
- Dias, S. (2009). *Pasta de azeite versus azeite virgem extra*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Alimentar. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa
- Di Mattia, C.; Balestra, F.; Sacchetti, G.; Neri, L.; Mastrocola, D. e Pittia, P. (2015), Physical and structural properties of extra-virgin olive oil based mayonnaise. *Food science and technology* 62: 764-770.
- Ergonul, P. G. (2013). The effect of refining step on the changes in viscosity values of vegetable oils. *Food Engineering* 50: 421-425



- Faísca, M. S. (2014). *Desenvolvimento de recheios para bombons com impacto na saúde*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Alimentar. Instituto Superior de Agronomia. Universidade de Lisboa, Lisboa
- Fredrick, E.; Walstra, P. e Dewettinck, K. (2010). Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* **153**: 30-42.
- Fuentes de Mendoza, M. (2013). *Caracterización de los aceites de oliva virgen producidos en la zona oleícola de Tierra de Barros*. Tesis doctoral. Universidad de Extremadura.
- Gámbaro, A., Raggio L., Ellis A. C. e Amarillo M. (2014). Virgin olive oil color and perceived quality among consumers in emerging olive-growing countries. *Grasas Y Aceites*, **65**: 1488-1547.
- Gila Abraham, Jiménez António, Beltrán Gabriel, Romero Alberto (2015). Correlation of fatty acid composition of virgin olive oil with thermal and physical properties. *Science Technology* **117**: 366-376
- Gimeno, E.; Castellote, A.I.; Lamuela – Ravento's, R.M.; De la Torre, M.C.; López-Sabater, M.C. (2002). The effects of harvest and extraction methods on the antioxidante content (phenolics, a-tocopherol, and b-carotene) in virgin olive oil. *Food chemistry* **78**: 207-211.
- Ghosh, S. e Rousseau, D. (2011). Fat crystals and water-in-oil emulsion stability. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **16**: 421-431
- Gunasekaran S.; Ak M. (2003). *Cheese Rheology and Texture*. CRC Press
- Gutiérrez, R.; Gonzales – Quijano, F.; Dobarganes, M.C.; 1988. Analytical procedures for the evaluation of used frying fats. In: Varela, G., Bender, A.E., Morton, I.D. (Eds.), *Frying of Food: Principles, Changes, New Approaches*. Ellis Horwood Ltd., Chichester, pp. 141-154.
- Hunth RWG, Pointer MR. 2011. *Measuring colour*. 4th Ed. John Wiley & Sons, West Sussex
- Lima, M. (2014). *Caracterização reológica e microestrutural de emulsões água em óleo para uso alimentar*. Tese de Doutoramento em Química. Universidade de Évora, Évora
- Luchetti, F. (2002). Importance and future of olive oil in the world market – An introduction to olive oil. *European Journal of Lipid Science and Tecnology*. **104**: 559-563.
- Lupi, F. (2011). A rheological analysis of structured water-in-olive oil emulsions. *Journal of food engineering* **107**: 296-303
- Madrid A., Esteire E., Cenzano J.M. (2013). *Ciencia y Tecnologia de los Alimentos*. Tomo 2. 1ª Ed. AMV Ediciones
- Manisha, G., Soumya, C. & Indrani, D. (2012). Studies on interaction between stevioside, liquid sorbitol, hydrocolloids and emulsifiers for replacement of sugar in cakes. *Food Hydrocolloids*, **29**. 363-373.

- Marmelo, P. (2008). *Efeito da concentração de xarope de glucose e tempo de aquecimento na textura de bombons de chocolate de leite*. Relatório do projeto de fim de Curso em Engenharia Alimentar. Instituto Politécnico de Beja, Escola Superior Agrária, Beja
- Mendoza M.F.; Gordillo C.M., Expósito J.M., Casas J.S., Cano M.M., Vertedor D.M., Baltasar M.N.F. (2013). Chemical composition of virgin olive oils according to the ripening in olives. *Food chemistry*. **141**: 2575-2581
- Minolta (1991). *Chroma Meter CR-300/CR-310/CR-321/CR-331/CR331C – Instruction Manual*. Minolta Co., Ltd. Japan.
- Moonen, H. e Bas, H. (2015). Emulsifiers in food technology – Mono- and Diglycerids 2<sup>a</sup>Ed. *John Wiley & Sons, Ltd*
- Monteiro, J. (2014). *Avaliação das propriedades reológicas das emulsões (margarinas e cremes vegetais) para caracterização do seu risco*. Dissertação de Mestrado em Inovação e Qualidade em Engenharia Alimentar, Instituto Politécnico de Castelo Branco, Escola Superior Agrária, Castelo Branco
- Moorhouse, R. (2005). Emulsifiers are functional food ingredients that have both lipophilic (water soluble) and hydrophilic (oil soluble) characteristics within the same molecule. *The world of food ingredients* **22**: 27-31.
- Morelló J.; Motilva M.; Ramo T.; Romero M. (2003). Effect of freeze injuries in olive fruit on virgin olive oil composition. *Food chemistry* **82**: 547-553.
- Moyano M.J.; Martínez A.J.M., Alba, J. e Heredia F.J. (2008). A comprehensive study on the colour of virgin olive oils and its relationship with their chlorophylls and carotenoids indexes (II): CIELUV and CIELAB uniform colour spaces. *Food Research International*. **41**: 513-521
- Nieuwenhuyzen, W.; Szuhaj, B. (1998). Effects of lecithins and proteins on the stability of emulsions. *Fett/Lipid* **100** (7):282-291
- Nopens, I.; Foubert, I.; De Graef, V.; Van Laere, D.; Dewettinck, K.; Vanrolleghem, P. (2008). Automated image analysis tool for migration fat bloom evaluation of chocolate coated food products. *LWT* **41**:1884-1891
- Norn, V (2015). Emulsifiers in food technology. 2<sup>a</sup>Ed. *John Wiley & Sons, Ltd*
- Pajin, B.; Karlovic, D.; Omorjan, R.; Sovilj, V.; Antic, D. (2007). Influence of filling fat type on praline products with nougat filling. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **109**: 1203-1207
- Pereira, A. (2004). *Influência da manteiga de cacau e da temperagem nas propriedades do chocolate*. Relatório de projeto de fim de curso de Engenharia Alimentar. Instituto Politécnico de Beja. Escola Superior Agrária, Beja
- Perona J.S.; Botham K.M. (2013). Chapter 18 - Olive oil as functional food: nutritional and health beneficts, in Aparicio R, Harwood J (Eds). *Handbook of Olive Oil - Analysis and Properties*. Springer, London, 677-714

- Pontes - Arruda, A. (2009). Biological benefits of an oleic acid-rich lipid emulsion for parenteral nutrition. *Clinical Nutrition Supplements*, **4**: 19-23
- Potter, N.N., Hotchkiss J.H. (1998). Food Science. An Aspen Publication. 5 Ed.
- Rao, M. (2007). Chapter 1 – Introduction: Food Rheology and Structure. *Rheology of Fluid and Semisolid Foods. Principles and Applications*. 2<sup>a</sup> Ed. Springer
- Rebello, R.; Silva, M.; Almeida, M. (2003). Efeito da temperatura na cinética de cristalização da manteiga de cacau. *Atas do 6º Encontro de Química dos Alimentos (I)*: 272 – 276. Lisboa, 22 – 25 de Junho
- Rousseau, (2007). *The microstructure of chocolate*. Woodhead Publishing.
- Rousseau, D. (2000). Fat crystals and emulsion stability - a review . *Food Research International*, **33**: 3-14.
- Sahin, S.; Sumnu, S. (2006). 6-Surface properties of foods. *Physical properties of foods*. Ed. Springer
- Santos, F. R. A. (2011). *Emulsões múltiplas: formulação, caracterização, estabilidade e aplicações*. Dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas. Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Fernando Pessoa, Porto
- Santos, S. I. (2010). *Desenvolvimento de um azeite com aroma a limão*. Dissertação de Mestrado em Biotecnologia. Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Slettengren, K. (2010). *Crack formation in chocolate pralines*. Master of Science thesis in the Master degree programme Biotechnology. Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden
- Stoops, K. (2011). *Evaluation of storage temperature on quality parameters of dark chocolate: Effect of fat and xanthan gum* (in Dutch). Katholieke Hogeschool Kempen, Geel, Bélgica
- Tabilo-Munizaga Gipsy, Barbosa-Cánovas Gustavo V. (2005). Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering* **67**: 147-156
- Tomé, L. (2014). *Conservação de trufas de chocolate negro em atmosfera modificada*. Relatório de Estágio da licenciatura em Engenharia Alimentar. Escola Superior Agrária de Beja. Instituto Politécnico de Beja, Beja
- Vossen P. (2007). International olive council (IOL) and Califórnia trade standards for olive oil. University of California. Cooperative Extension. 1-11.
- Wybauw, J. (2010). *Fine chocolates – Great ganache experience*. Lannoo Publishing nv, Tielt, Bélgica

# ANEXO I

## Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

Tabela I - Resultados da correlação de Pearson entre a concentração de azeite virgem e os parâmetros analisados

	MDG (%)	Hum (%)	Aw	pH	L	a	b	WI	R	G	B	Y	n	K
Moura	0	0,65	-0,68	0,90	-0,93	-0,96	0,91	-0,94	-0,80	-0,84	-0,85	-0,84	0,91	-0,97
Salvada	0	0,70	-0,39	0,83	-0,95	-0,95	0,72	-0,93	-0,26	-0,47	-0,89	-0,54	0,71	-0,94
Desodorizado	0	0,42	-0,32	0,91	-0,89	0,40	-0,95	-0,82	-0,12	-0,71	-0,81	-0,64	0,71	-0,93
Moura	1	0,23	-0,30	0,92	-0,96	-0,91	0,86	-0,95	-0,72	-0,79	-0,94	-0,85	0,72	-0,89
Salvada	1	0,54	-0,03	0,84	-0,93	-0,96	0,49	-0,92	-0,20	-0,30	-0,63	-0,32	0,51	-0,88
Desodorizado	1	0,52	0,04	0,83	-0,71	-0,53	-0,85	-0,53	0,24	-0,06	-0,12	0,01	0,81	-0,96

Tabela II - Resultados da correlação de Pearson entre a concentração de MDG e os parâmetros analisados

TIPO	Azeite	Hum (%)	Aw	pH	L	a	b	WI	R	G	B	Y	n	K
Moura	20	0,74	0,81	-0,91	-0,78	-0,98	0,95	-0,98	0,15	0,06	-0,74	-0,06	-0,79	0,54
Moura	25	-0,84	0,18	-0,45	0,89	0,77	0,20	0,56	0,68	0,80	0,06	0,73	-0,97	0,79
Moura	30	0,30	0,72	0,36	0,81	0,98	-0,96	0,99	0,98	0,99	0,92	0,98	-0,88	0,97
Salvada	20	-0,95	0,83	-0,60	0,16	0,86	-0,66	0,71	0,31	0,51	0,93	0,56	0,51	-0,55
Salvada	25	-0,99	0,06	-0,02	1,00	0,98	-0,97	1,00	0,91	0,95	0,95	0,95	-0,37	0,93
Salvada	30	-0,82	0,04	0,85	1,00	0,84	-0,82	0,98	-0,84	-0,92	0,99	-0,73	-0,46	0,74
Desodorizado	20	0,90	0,44	-0,71	-0,93	0,80	0,63	-0,97	-0,51	0,27	0,70	0,11	-0,90	0,91
Desodorizado	25	-0,91	-0,16	-0,17	1,00	-0,85	0,70	1,00	0,64	0,94	0,98	0,93	-0,86	0,94
Desodorizado	30	-0,73	0,07	0,22	1,00	-0,94	0,95	1,00	0,78	0,80	0,96	0,84	-0,57	0,70

# ANEXO II

# Recheio para uso em confeitaria à base de azeite virgem e chocolate branco

Tabela III – Média, desvio padrão e resultados do teste de Scheffé em recheios de chocolate branco

	Codificação	Azeite (%)	MDG (%)	Hum (%)	Aw	pH	L*	a*	b*	WI	R	G	B	Y	n	K (Pas <sup>n</sup> )	G' (1Hz)
Testemunho	A0	0	0	9,7 <sup>cdef</sup> (0,5)	0,79 <sup>a</sup> (0,02)	5,79 <sup>c</sup> (0,02)	82,0 <sup>a</sup> (1,7)	-4,8 <sup>abc</sup> (0,1)	18,4 <sup>efgh</sup> (0,4)	73,8 <sup>b</sup> (0,9)	232 <sup>abcd</sup> (0,4)	231 <sup>abc</sup> (0,6)	171 <sup>abc</sup> (1,4)	225 <sup>ab</sup> (0,6)	0,01 <sup>b</sup> (0,01)	1371 <sup>a</sup> (130)	4422667 <sup>a</sup> (969432)
Moura	A20G0M	20	0	12,2 <sup>ab</sup> (0,7)	0,77 <sup>a</sup> (0,01)	5,94 <sup>ab</sup> (0,04)	76,4 <sup>cd</sup> (0,5)	-6,8 <sup>gh</sup> (0,1)	22,8 <sup>cd</sup> (0,6)	66,5 <sup>e</sup> (0,6)	222 <sup>cde</sup> (6,0)	222 <sup>cd</sup> (5,9)	155 <sup>de</sup> (8,0)	214 <sup>bc</sup> (6,2)	0,15 <sup>ab</sup> (0,03)	447 <sup>bcd</sup> (84)	2510333 <sup>b</sup> (224018)
	A25G0M	25	0	10,9 <sup>bcd</sup> (0,9)	0,78 <sup>a</sup> (0,00)	5,91 <sup>ab</sup> (0,01)	69,2 <sup>hij</sup> (0,5)	-8,7 <sup>k</sup> (0,1)	26,8 <sup>b</sup> (0,6)	58,3 <sup>h</sup> (0,3)	219 <sup>de</sup> (5,5)	210 <sup>def</sup> (5,5)	111 <sup>f</sup> (4,4)	202 <sup>cd</sup> (5,4)	0,25 <sup>a</sup> (0,01)	93 <sup>e</sup> (14)	445466 <sup>cd</sup> (66992)
	A30G0M	30	0	11,7 <sup>abc</sup> (0,4)	0,76 <sup>a</sup> (0,00)	5,93 <sup>ab</sup> (0,03)	67,7 <sup>i</sup> (1,7)	-8,7 <sup>k</sup> (0,2)	32,3 <sup>a</sup> (1,6)	53,4 <sup>i</sup> (0,6)	194 <sup>f</sup> (2,4)	190 <sup>g</sup> (1,9)	70 <sup>h</sup> (3,4)	178 <sup>f</sup> (2,2)	0,18 <sup>ab</sup> (0,03)	159 <sup>cde</sup> (28)	282033 <sup>d</sup> (53029)
Salvada	A20G0S	20	0	12,3 <sup>ab</sup> (0,5)	0,78 <sup>a</sup> (0,00)	5,93 <sup>ab</sup> (0,06)	76,2 <sup>de</sup> (0,3)	-6,3 <sup>fg</sup> (0,1)	18,8 <sup>efg</sup> (0,5)	69,0 <sup>cd</sup> (0,4)	226 <sup>bcd</sup> (8,6)	222 <sup>cd</sup> (7,8)	142 <sup>e</sup> (4,7)	214 <sup>bc</sup> (7,7)	0,13 <sup>ab</sup> (0,13)	559 <sup>bcd</sup> (321)	2173000 <sup>bc</sup> (156977)
	A25G0S	25	0	13,1 <sup>ab</sup> (0,2)	0,79 <sup>a</sup> (0,02)	5,95 <sup>ab</sup> (0,04)	70,5 <sup>ghi</sup> (0,3)	-7,2 <sup>hi</sup> (0,1)	21,5 <sup>cde</sup> (0,4)	62,8 <sup>f</sup> (0,3)	226 <sup>bcd</sup> (5,4)	217 <sup>cde</sup> (5,1)	145 <sup>e</sup> (6,0)	212 <sup>bc</sup> (5,0)	0,19 <sup>ab</sup> (0,08)	150 <sup>cde</sup> (21)	1006833 <sup>bcd</sup> (625166)
	A30G0S	30	0	11,2 <sup>abcd</sup> (0,6)	0,77 <sup>a</sup> (0,01)	5,91 <sup>ab</sup> (0,04)	68,2 <sup>ij</sup> (0,4)	-7,2 <sup>hi</sup> (0,5)	22,5 <sup>cd</sup> (2,0)	60,4 <sup>gh</sup> (1,3)	232 <sup>abcd</sup> (1,6)	228 <sup>abc</sup> (1,2)	146 <sup>e</sup> (1,7)	220 <sup>ab</sup> (1,3)	0,20 <sup>ab</sup> (0,06)	109 <sup>de</sup> (46)	680666 <sup>cd</sup> (102080)
Descorado	A20G0D	20	0	8,3 <sup>f</sup> (0,3)	0,77 <sup>a</sup> (0,01)	5,93 <sup>ab</sup> (0,06)	78,8 <sup>bc</sup> (0,7)	-5,0 <sup>bc</sup> (0,1)	16,0 <sup>ghi</sup> (0,7)	73,0 <sup>ab</sup> (0,4)	233 <sup>abcd</sup> (2,9)	225 <sup>abcd</sup> (2,9)	162 <sup>bcd</sup> (3,0)	220 <sup>ab</sup> (2,9)	0,22 <sup>a</sup> (0,04)	148 <sup>cde</sup> (33)	1703000 <sup>bcd</sup> (408707)
	A25G0D	25	0	12,5 <sup>ab</sup> (1,0)	0,77 <sup>a</sup> (0,02)	5,97 <sup>ab</sup> (0,03)	72,0 <sup>fg</sup> (0,1)	-4,6 <sup>a</sup> (0,1)	15,0 <sup>i</sup> (0,2)	68,0 <sup>de</sup> (0,1)	236 <sup>abc</sup> (1,0)	227 <sup>abc</sup> (0,8)	162 <sup>bcd</sup> (1,7)	223 <sup>ab</sup> (0,8)	0,23 <sup>a</sup> (0,07)	157 <sup>cde</sup> (89)	728850 <sup>cd</sup> (210250)
	A30G0D	30	0	11,3 <sup>abc</sup> (0,2)	0,79 <sup>a</sup> (0,01)	5,97 <sup>ab</sup> (0,03)	70,1 <sup>ghij</sup> (0,2)	-4,6 <sup>ab</sup> (0,1)	15,0 <sup>i</sup> (0,3)	66,2 <sup>e</sup> (0,2)	228 <sup>abcd</sup> (4,4)	221 <sup>cde</sup> (4,9)	146 <sup>e</sup> (5,4)	215 <sup>bc</sup> (4,8)	0,15 <sup>ab</sup> (0,07)	170 <sup>cde</sup> (80)	408800 <sup>cd</sup> (113985)
Moura	A20G1M	20	1	13,3 <sup>a</sup> (0,3)	0,79 <sup>a</sup> (0,00)	5,83 <sup>bc</sup> (0,01)	75,2 <sup>de</sup> (0,5)	-7,7 <sup>ij</sup> (0,1)	26,2 <sup>b</sup> (0,8)	63,1 <sup>f</sup> (0,3)	225 <sup>abcd</sup> (6,7)	224 <sup>abcd</sup> (6,3)	143 <sup>e</sup> (6,8)	215 <sup>bc</sup> (6,5)	0,07 <sup>ab</sup> (0,04)	580 <sup>bc</sup> (157)	815150 <sup>bcd</sup> (162281)
	A25G1M	25	1	9,0 <sup>def</sup> (0,5)	0,78 <sup>a</sup> (0,01)	5,88 <sup>abc</sup> (0,04)	71,0 <sup>gh</sup> (0,4)	-8,1 <sup>jk</sup> (0,4)	27,1 <sup>b</sup> (1,4)	59,4 <sup>gh</sup> (1,2)	228 <sup>abcd</sup> (4,5)	223 <sup>bcd</sup> (4,5)	111 <sup>f</sup> (4,8)	211 <sup>bc</sup> (4,5)	0,16 <sup>ab</sup> (0,01)	123 <sup>de</sup> (15)	480000 <sup>cd</sup> (15556)
	A30G1M	30	1	12,3 <sup>ab</sup> (0,6)	0,79 <sup>a</sup> (0,01)	5,93 <sup>ab</sup> (0,03)	70,5 <sup>ghij</sup> (1,1)	-7,2 <sup>hi</sup> (0,1)	24,1 <sup>bc</sup> (1,5)	61,2 <sup>fg</sup> (1,6)	212 <sup>e</sup> (3,4)	206 <sup>ef</sup> (3,2)	82 <sup>gh</sup> (3,6)	194 <sup>de</sup> (3,2)	0,11 <sup>ab</sup> (0,01)	399 <sup>bcd</sup> (41)	654500 <sup>cd</sup> (100368)
	A35G1M	35	1	11,1 <sup>bcd</sup> (0,5)	0,79 <sup>a</sup> (0,01)	5,94 <sup>ab</sup> (0,03)	70,0 <sup>ghij</sup> (0,2)	-8,2 <sup>jk</sup> (0,1)	27,4 <sup>b</sup> (0,6)	58,6 <sup>gh</sup> (0,5)	196 <sup>f</sup> (2,2)	197 <sup>fg</sup> (2,3)	92 <sup>g</sup> (1,4)	185 <sup>ef</sup> (2,1)	0,11 <sup>ab</sup> (0,04)	309 <sup>cde</sup> (88)	554750 <sup>cd</sup> (81529)
Salvada	A20G1S	20	1	9,8 <sup>cdef</sup> (0,3)	0,80 <sup>a</sup> (0,01)	5,87 <sup>abc</sup> (0,02)	76,4 <sup>cd</sup> (0,5)	-6,0 <sup>cdf</sup> (0,1)	18,0 <sup>fghi</sup> (0,6)	69,7 <sup>cd</sup> (0,3)	230 <sup>abcd</sup> (4,2)	229 <sup>abc</sup> (3,9)	164 <sup>bcd</sup> (4,5)	222 <sup>ab</sup> (4,0)	0,25 <sup>a</sup> (0,09)	254 <sup>cde</sup> (183)	741500 <sup>bcd</sup> (236315)
	A25G1S	25	1	9,8 <sup>cdef</sup> (0,4)	0,79 <sup>a</sup> (0,00)	5,95 <sup>ab</sup> (0,05)	77,0 <sup>cd</sup> (0,3)	-6,1 <sup>efg</sup> (0,1)	19,0 <sup>efg</sup> (0,3)	69,6 <sup>cd</sup> (0,1)	242 <sup>a</sup> (1,9)	239 <sup>a</sup> (2,0)	172 <sup>abc</sup> (2,7)	232 <sup>a</sup> (2,0)	0,14 <sup>ab</sup> (0,02)	294 <sup>cde</sup> (38)	429266 <sup>cd</sup> (110799)
	A30G1S	30	1	9,9 <sup>cdef</sup> (0,4)	0,79 <sup>a</sup> (0,04)	6,00 <sup>a</sup> (0,03)	74,4 <sup>def</sup> (0,4)	-6,0 <sup>defg</sup> (0,1)	18,2 <sup>e-i</sup> (0,2)	68,0 <sup>cde</sup> (0,4)	226 <sup>bcd</sup> (1,8)	222 <sup>bcd</sup> (1,7)	165 <sup>bcd</sup> (2,5)	217 <sup>b</sup> (1,5)	0,14 <sup>ab</sup> (0,05)	303 <sup>cde</sup> (163)	707300 <sup>bcd</sup> (226132)
	A35G1S	35	1	12,2 <sup>ab</sup> (0,9)	0,80 <sup>a</sup> (0,01)	5,93 <sup>ab</sup> (0,06)	70,4 <sup>ghi</sup> (0,6)	-6,8 <sup>gh</sup> (0,1)	19,9 <sup>def</sup> (0,3)	63,6 <sup>f</sup> (0,6)	227 <sup>a-e</sup> (4,1)	225 <sup>abcd</sup> (3,3)	157 <sup>cde</sup> (1,9)	217 <sup>ab</sup> (3,3)	0,14 <sup>ab</sup> (0,07)	230 <sup>cde</sup> (37)	508650 <sup>cd</sup> (16617)
Descorado	A20G1D	20	1	9,9 <sup>cdef</sup> (0,5)	0,78 <sup>a</sup> (0,01)	5,82 <sup>bc</sup> (0,05)	76,3 <sup>cd</sup> (0,2)	-4,8 <sup>abc</sup> (0,1)	16,7 <sup>ghi</sup> (0,1)	70,6 <sup>c</sup> (0,2)	229 <sup>abcd</sup> (5,1)	227 <sup>abc</sup> (5,2)	170 <sup>bcd</sup> (5,0)	221 <sup>ab</sup> (5,2)	0,04 <sup>ab</sup> (0,05)	771 <sup>b</sup> (227)	1034000 <sup>bcd</sup> (46669)
	A25G1D	25	1	8,9 <sup>ef</sup> (0,9)	0,76 <sup>a</sup> (0,01)	5,94 <sup>ab</sup> (0,07)	81,4 <sup>ab</sup> (0,4)	-4,6 <sup>ab</sup> (0,2)	15,9 <sup>ghi</sup> (0,7)	75,1 <sup>a</sup> (0,5)	240 <sup>ab</sup> (2,4)	237 <sup>ab</sup> (2,5)	185 <sup>a</sup> (3,1)	232 <sup>a</sup> (2,5)	0,08 <sup>ab</sup> (0,01)	548 <sup>bcd</sup> (64)	311650 <sup>cd</sup> (33021)
	A30G1D	30	1	11,3 <sup>abc</sup> (0,7)	0,79 <sup>a</sup> (0,00)	5,96 <sup>ab</sup> (0,02)	76,2 <sup>cde</sup> (0,4)	-5,2 <sup>bcd</sup> (0,2)	16,4 <sup>fghi</sup> (0,3)	70,6 <sup>bcd</sup> (0,3)	235 <sup>abc</sup> (3,1)	229 <sup>abc</sup> (3,7)	173 <sup>ab</sup> (3,5)	224 <sup>ab</sup> (3,5)	0,07 <sup>ab</sup> (0,01)	377 <sup>bcd</sup> (113)	359650 <sup>cd</sup> (181514)
	A35G1D	35	1	12,6 <sup>ab</sup> (0,4)	0,80 <sup>a</sup> (0,01)	5,94 <sup>ab</sup> (0,02)	73,7 <sup>ef</sup> (0,4)	-5,5 <sup>cde</sup> (0,2)	15,5 <sup>hi</sup> (1,1)	69,0 <sup>cd</sup> (0,4)	233 <sup>abcd</sup> (3,3)	227 <sup>abc</sup> (3,3)	163 <sup>bcd</sup> (2,0)	222 <sup>ab</sup> (3,1)	0,16 <sup>ab</sup> (0,01)	195 <sup>cde</sup> (19)	354450 <sup>cd</sup> (56497)

a,b,c,... Os valores das médias, na mesma coluna, e com letras diferentes apresentam diferenças significativas (P < 0,05, n = 5, Scheffé test)